ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCII. BAND. 6. HEFT

MIT 12 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1918

Ausgegeben am 18. Juni 1918.



Preis des Bandes (6 Hefte) M. 22.—.

Inhalt.

Über die beim Mischen zweier chemisch nicht aufeinander wirkenden Gase eintretende relative Volumänderung und ihre Messung mittels der Lichtbrechung.

Von

Paul Fuchs.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 3. 17.)

Aus Untersuchungen von Ramsay und Travers[1]), Cunaeus[2]), Valentiner und Zimmer[3]) geht hervor, dass die für Mischungen chemisch gegeneinander indifferenter Gase nach der Mischungsregel von Biot und Arago berechneten Lichtbrechungen im allgemeinen nicht mit den experimentell bestimmten übereinstimmen.

Diese Unterschiede können in genügender Weise durch die Volumänderung erklärt werden, welche beim Mischen der Gase eintritt und von van der Waals[4]) in seiner „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht", rechnerisch behandelt worden ist. Denn erstens findet v. d. Waals bei einer Prüfung seiner Theorie an den leider erst wenigen Beobachtungen verschiedener Autoren über die Kompressibilität von Gasmischungen, dass, obgleich mitunter geringe Differenzen zwischen Theorie und Erfahrung bestehen, diese um so kleiner werden, je genauer die zur Prüfung herangezogenen Messungen sind, so dass die Theorie zum mindesten als eine erhebliche Annäherung an die Wirklichkeit gelten darf. Andererseits findet Cunaeus eine Folgerung, die sich aus der Theorie von v. d. Waals ableiten lässt, bei dem von ihm auf seine Lichtbrechung untersuchten Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff

[1]) Proc. Roy. Soc. 62, 225 (1897) u. Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 100 (1898).
[2]) Dissertation Amsterdam, 1900 u. Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 232 (1902).
[3]) Verh. d. d. Physik. Ges. XV 24, 1301—1316.
[4]) „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 2. Teil: Binäre Gemische.

innerhalb der Fehlergrenzen seiner Methode bestätigt. Da man nun nach den bisher bekannten Tatsachen ohne Bedenken annehmen kann, dass die Lichtbrechung der Gase eine Eigenschaft der Moleküle selbst und von der Dichte unabhängig ist, so geht aus den erwähnten Befunden hervor, dass die Differenzen zwischen berechneter und gefundener Lichtbrechung von Gasgemischen wirklich auf die erwähnte Ursache zurückzuführen sind. Der Inhalt des hier in Betracht kommenden Teiles der v. d. Waalsschen „Molekulartheorie usw.“ ist kurz der, dass die Regel von Amagat[1]) nur als Annäherungsregel zu betrachten ist, dass also das Totalvolumen v beim Mischen zweier Gase unter konstantem Druck und konstanter Temperatur nicht erhalten bleibt, sondern sich um den Betrag Δv ändert. Nach dem Vorigen ist es nun möglich, aus Messungen der Lichtbrechung zur Kenntnis dieser beim Mischen eintretenden Volumänderung zu gelangen.

Untersuchungen über Δv selbst oder dazu in Beziehung stehende Grössen sind bisher nur in geringer Zahl ausgeführt worden, einerseits nämlich die bereits erwähnten optischen Messungen von Ramsay und Travers, Cunaeus, Valentiner und Zimmer, bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, andererseits Arbeiten von Kuenen[2]), Verschaffelt[3]), Quint[4]) über die Kompressibilität von Gemischen. Abgesehen davon, dass die Messungen der ersten Gruppe, soweit sie an denselben Objekten unternommen worden, nicht ganz in ihren Resultaten übereinstimmen, liefern sie nur vereinzelte Zahlen, aus welchen lediglich das Vorhandensein von Δv hervorgeht, nicht aber irgend etwas Näheres über seine Abhängigkeit von der Natur des Gemisches. Um allgemeinere Gesichtspunkte dieser Art zu gewinnen, wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Marc die hier mitgeteilte eingehendere Untersuchung vorgenommen. Die Absicht der vorliegenden Arbeit war im besonderen, die Grösse Δv bei gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes für eine Reihe von Gasgemischen aus zwei Komponenten zu messen und zunächst etwaige Gesetzmässigkeiten in ihrer Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten festzustellen. Hierzu war es nötig, einerseits

[1]) Compt. rend. 11. juillet 1898: „Dans l'air, l'azote et l'oxygène paraissent se comprimer séparément comme s'ils étaient seuls non à la pression qu'ils ont dans le mélange, mais à celle du mélange même; ce fait se vérifie même avec assez d'exactitude“.

[2]) Dissertation Leyden, 1892.

[3]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam 1899.

[4]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1899. Dissertation, Amsterdam 1900.

Mischungen aus einander ähnlichen, andererseits aus einander unähnlichen Gasen zu berücksichtigen. Es wurden die sechs zweikomponentigen Gemische gewählt, die sich aus den Gasen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Stickoxydul herstellen lassen. Ferner war beabsichtigt, jede Mischung über den ganzen Mischungsbereich zu untersuchen und die Abhängigkeit der Volumänderung Δv vom Mischungsverhältnis festzustellen. Es ergab dies die Möglichkeit, einige Folgerungen aus der Theorie von v. d. Waals über binäre Gasgemische zu prüfen.

Prinzip der Messmethode.

Die Messungen wurden mit einem Haber-Löweschen Gasinterferometer ausgeführt, das die Firma Carl Zeiss, Jena, in sehr entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt hatte. Es sei mir gestattet, der Firma auch an dieser Stelle meinen Dank dafür auszusprechen. Auf die nähere Beschreibung des Instrumentes darf hier wohl verzichtet werden, da diese anderweitig bereits öfters und ausführlich gegeben worden ist. Es sei vor allem verwiesen auf die Originalbeschreibungen von Löwe[1]), ferner auf die in einigen mit dem Instrumente bereits ausgeführten Arbeiten enthaltenen Beschreibungen[2]). Das Prinzip des Apparates ist kurz dies, dass der Gangunterschied zwischen den Füllungen der beiden Gaskammern durch einen nach Art des Jaminschen gebildeten Kompensator rückgängig gemacht und der Betrag dieses Gangunterschiedes an einer Skala in willkürlichen „Trommelteilen" abgelesen werden kann. Die Ablesungen sind (mit einer gewissen im Bau des Interferometers begründeten und später zu erörternden Einschränkung) den eingeführten Gangunterschieden proportional, und bei ihrer Benutzung als Mass für die brechenden Kräfte ermöglicht sich eine wesentliche Vereinfachung der Messmethode. Man kann nämlich die Bestimmung der Lichtbrechung mittels eines Interferometers (im wesentlichen) auf zwei verschiedene Arten ausführen. Entweder durch Vergleichung der Drucke, unter denen ein Gas mit bekanntem Brechungsexponenten und das zu untersuchende stehen müssen, damit ihre Lichtbrechungen gleich sind, oder, ganz allgemein gesprochen, dadurch, dass man den durch eine bestimmte Menge des zu

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 2. Bd., Heft 30 (1910); Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1910, Heft 11; Physik. Zeitschr. **11**, 23 (1910); Ann. d. Hydrographie Heft 6, S. 303 (1912); Prospekt „Mess 245" von C. Zeiss, Jena.

[2]) Valentiner u. Zimmer, a. a. O., A. v. Dechend, Dissertation Heidelberg 1913; [L. Stuckert, Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 16, Nr. 2 (1910)]; R. L. v. Klemperer, Chemiker-Zeitung **62**, 557 (1911).

untersuchenden Gases entstehenden Gangunterschied misst. Dies kann z. B. so geschehen, dass man die Interferenzstreifen zählt, die am Gesichtsfeld vorüberwandern, wenn beide Kammern zunächst mit dem gleichen Medium von bekannter Brechung gefüllt sind und dieses darauf in der einen allmählich durch das zu untersuchende Gas ersetzt wird. Auf die möglichen Variationen der Methoden braucht hier nicht eingegangen zu werden. Bei beiden Methoden hängt die Genauigkeit der Messung wesentlich von der Vollständigkeit des Temperaturgleichgewichtes der in den Kammern befindlichen Gase, sowohl gegeneinander als auch in ihrem Innern ab. Die Erzielung der Temperaturgleichheit ist aber bei der Länge der Gaskammern von 1 m beim Haber-Löweschen Interferometer bereits nur unter erheblichen Schwierigkeiten mit einer der optischen Vollkommenheit des Instrumentes entsprechenden Genauigkeit zu erreichen. Die erste Methode ist auch etwas ungenau, wenn man genötigt ist, kleine Drucke anzuwenden. Die zweite ist apparativ wenig einfach, ferner wird das Zählen der Streifen bei grösserer Streifenzahl ziemlich mühsam. Drückt man hingegen die Lichtbrechung in Trommelteilen des Interferometers aus, so wird die Messung bequemer und lässt sich zugleich so gestalten, dass sowohl die Messung des Druckes der Gase in den Gaskammern als auch die Notwendigkeit einer so hohen Genauigkeit des Temperaturgleichgewichtes vermieden werden kann.

Demgemäss wurden die Messungen erstens nicht gegen ein Vergleichsgas, sondern gegen das Vakuum ausgeführt. Hieraus ergibt sich zugleich eine höhere Empfindlichkeit der Methode.

Angenommen nun, man führte in die eine der evakuierten Kammern irgendeine abgemessene Menge einer Gasmischung ein, so sei zur Kompensation des hierdurch entstehenden Gangunterschiedes eine Drehung des Kompensators um n Trommelteile nötig. Bei bekanntem Mischungsverhältnis kann man die absoluten Mengen der Komponenten berechnen und von jeder von ihnen einzeln ebenso die Lichtbrechung[1]) bestimmen. Aus dem Vergleich der Summe der beiden jetzt gefundenen Werte mit dem bei der Mischung gefundenen wird sich eine eventuelle Volumänderung beim Mischen feststellen lassen. Bei den drei Messungen ist nun aber keine allzu genaue Konstanz der

[1]) Das Wort „Lichtbrechung“ soll hier wie auch später nicht die Bedeutung von „Brechungsexponent“ haben. Es ist lediglich einer einfacheren Ausdrucksweise wegen gewählt worden und bedeutet: eingeführter Gangunterschied, ausgedrückt in Trommelteilen des Interferometers.

Temperatur längs der Kammern nötig. Denn die zur Messung gelangenden Mengen der Gase sind vorher genau abgemessene, und es ist nur erforderlich, dass der Raum, in den sie übergeführt werden, von bestimmter unveränderlicher Grösse ist. Da er bei der hier benutzten Versuchsanordnung völlig aus Glasrohren gebildet wurde, so waren geringe Temperaturschwankungen ohne Einfluss. Der Temperaturkoeffizient der Lichtbrechung der Gase ist so klein, dass er auch bei dem sehr empfindlichen Haber-Löweschen Interferometer, selbst wenn man mit Gasen von Atmosphärendruck arbeitet, an der Grenze der Bestimmbarkeit liegt[1]). Nun darf man aber mit Rücksicht auf den begrenzten Umfang der Skala des Interferometers eine gewisse Maximalmenge des einzuführenden Gases nicht überschreiten. Infolgedessen betrug der Druck des Gases in der Kammer, wenn sie mit der höchstzulässigen Menge (etwa 15 ccm) gefüllt war, nur etwa $^1/_{10}$ Atm., und hieraus ergibt sich, dass ein Temperaturgang der Lichtbrechung bei kleinen Temperaturschwankungen überhaupt nicht nachweisbar sein wird. Die evakuierte Kammer unterlag praktisch gar keiner Beeinflussung durch geringe Temperaturschwankungen und somit ist die Methode unempfindlich dagegen.

Um nun die additive Lichtbrechung der Mischungen über den ganzen Mischungsbereich zu finden, wurde so verfahren, dass nacheinander verschiedene bekannte Mengen der reinen, zur Mischung verwendeten Gase in die jedesmal evakuierte Kammer eingeführt und die entsprechenden Angaben des Interferometers abgelesen wurden. Aus den zusammengehörigen Werten ergaben sich dann zwei Kurven für die reinen Gase. Zeichnete man diese so auf, dass die Konzentrationen des einen denen des anderen entgegengerichtet waren, so konnte man die additive Lichtbrechung jeder beliebigen Mischung aus diesen beiden Komponenten durch einfaches Summieren der betreffenden brechenden Kräfte der Komponenten erhalten. Die Mengen der Gase wurden in genau bestimmten Volumina abgemessen, die Mengen der gemessenen Mischungen mussten dann so bemessen sein, dass die Werte der absoluten Mengen ihrer Komponenten innerhalb derjenigen der vorher gesondert zur Messung gelangten reinen Gase lagen.

Apparatur und spezielle Ausführung der Messungen.

Die Absicht, gegen das Vakuum zu messen, machte es zunächst notwendig, die Kammern des Interferometers mit den übrigen, aus Glas bestehenden Teilen der Apparatur vakuumdicht zu verbinden. Üblicher-

[1]) Vgl. v. Dechend, a. a. O.

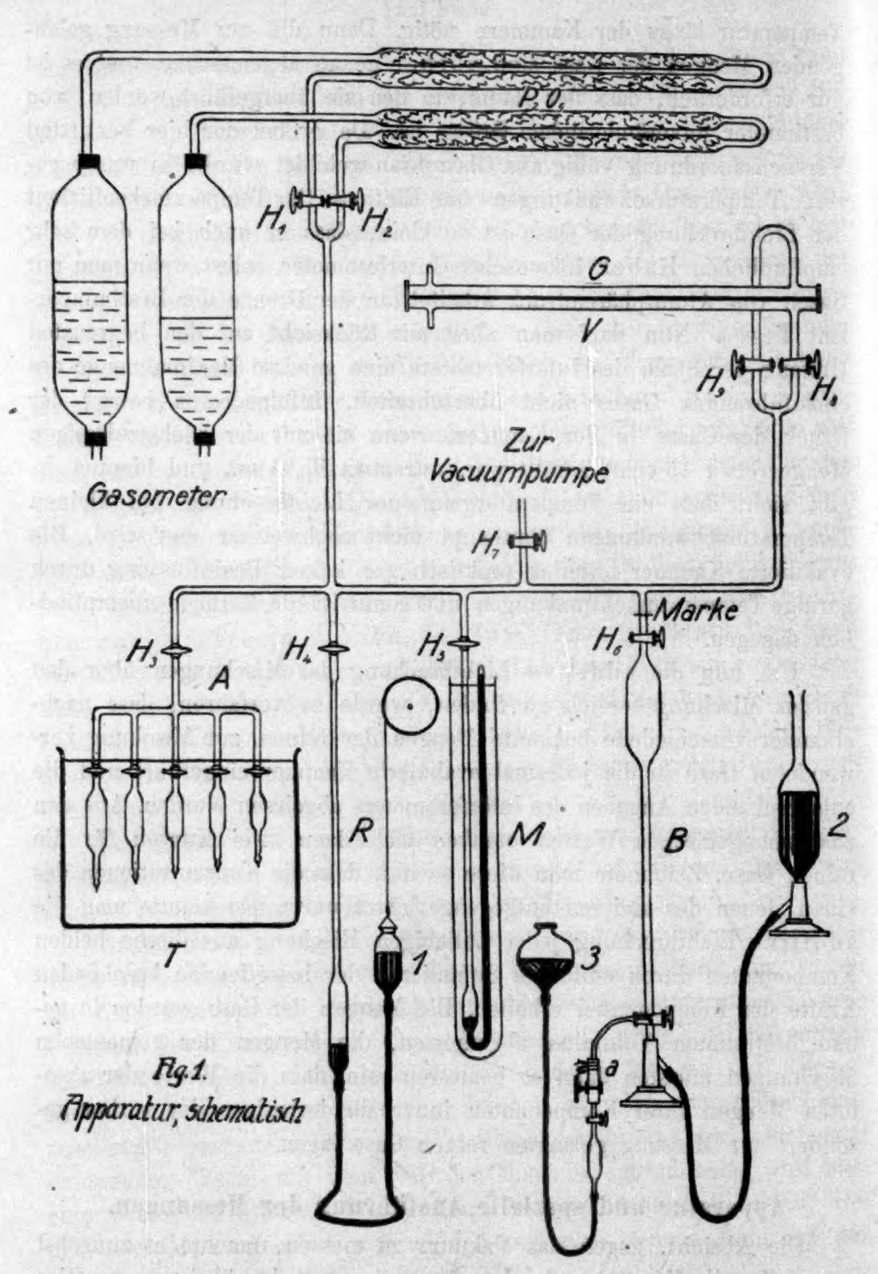
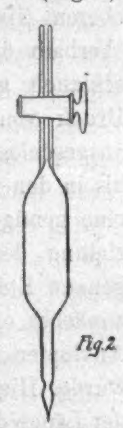


Fig. 1.
Apparatur, schematisch

weise werden nun die Gasinterferometer von der Firma C. Zeiss mit Kammern aus Messing geliefert. Da aber eine sichere vakuumdichte Verbindung von Metall mit Glas nur schwierig herzustellen ist, so

wurden besondere Kammern aus gewöhnlichem, leichtschmelzbarem Glase angefertigt, die ohne weiteres durch Verblasen mit der übrigen Apparatur verbunden werden konnten. Sie bestanden aus genau 1 m langen Glasrohren von etwa 1·2 cm innerem Durchmesser und mit einem seitlichen Ansatz an jedem Ende. An beiden Enden waren sie senkrecht zur Achse abgeschliffen und mit aufgekitteten planparallelen Glasplatten verschlossen. Zur Prüfung auf ihr Dichthalten wurden beide hochevakuiert und dann gegeneinander abgeschlossen, worauf die Stellung des Kompensators abgelesen wurde. Das Vakuum hielt sich ausgezeichnet. Die Einstellung des Kompensators blieb völlig ungeändert, als nach einiger Zeit die eine oder die andere Kammer mit anderen, ebenfalls evakuierten Teilen der Apparatur in Verbindung gesetzt wurde. Auch nach 6 Tagen war noch kein Eindringen von Luft festzustellen. Der eine der seitlichen Ansätze jeder Kammer erhielt einen Glashahn, wodurch die Kammern mit der übrigen Apparatur verbunden oder von ihr abgeschlossen werden konnten (s. Fig. 1), die anderen beiden Ansätze wurden zugeschmolzen.

Zur Aufnahme der Kurven für die Lichtbrechung der reinen Gase wurden Kölbchen aus Glas angefertigt von ungefähr 1·5, 3·0, 4·5, 6, 7.5 usw. bis 15 ccm Inhalt und der nebenstehend gezeichneten Gestalt (Fig. 2). Die Kapillaransätze des Hahnes hatten etwa 1·5 mm Weite, das Rohr auf der anderen Seite war 4—5 cm lang und etwa 4 mm weit und lief in der angedeuteten Weise in eine sehr feine, geschlossene Spitze aus. Die Kölbchen dienten zur Herstellung verschieden grosser genau definierter Gasmengen. Sie wurden alle zusammen an ein Rohrsystem A (Fig. 1) angeblasen, welches mit der Vakuumpumpe und einem Gasreservoir in Verbindung stand. So konnten die Kölbchen alle auf einmal unter vollkommen gleichen Bedingungen mit Gas gefüllt werden. Der Druck wurde mit einem Manometer M hergestellt, welches, um Temperatureinflüsse auf die Einstellung auszuschliessen, von einem etwa 5 cm weiten, unten geschlossen und mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllten Rohr umgeben war. Ausserdem befanden sich ein Rührer und ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer mit in dem Rohr. Zur Erzielung bestimmter Temperatur kamen die Kölbchen in einen Thermostaten T.


Fig. 2.

Die Kölbchen tauchten bis über die Hähne in das Wasser ein. Die Temperatur des Wassers wurde mit einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten Thermometer gemessen, an dem die Hundertstel noch leicht geschätzt werden konnten. Die Ablesung geschah mit der Lupe. Die Temperatur war

während der Zeit, welche die Kölbchen im Bade verblieben, auf mindestens $^1/_{50}{}^0$ konstant. Zur Füllung wurden die Kölbchen, nachdem die Hähne H_3 bis H_5 und H_7 geöffnet, H_1, H_2, H_6, H_8 und H_9 geschlossen waren, samt dem anschliessenden Rohrsystem mittels einer Beutellpumpe, die mit dem Apparat durch Verblasen verbunden war, hochevakuiert. Darauf wurde H_7 geschlossen und das Gas aus dem Gasometer in den evakuierten Raum übergeführt, bis das Quecksilber im Manometer M ein wenig über einer bei 716 mm liegenden Marke stand. Nachdem die Kölbchen ungefähr eine halbe Stunde im Thermostaten verblieben waren, konnte der Ausgleich der Temperatur mit Sicherheit als vollendet angesehen werden, so dass nunmehr die genaue Einstellung des Quecksilbers auf die Marke erfolgen konnte[1]). Sie wurde mittels der in Fig. 1 mit R bezeichneten Vorrichtung ausgeführt. Durch den Hahn H_7 stand mit Manometer und den Kölbchen ein etwa 3 mm weites, unten in eine Erweiterung von 7 mm Durchmesser übergehendes Rohr in Verbindung. Hieran war durch einen Gummischlauch ein Behälter 1 für Quecksilber geschlossen. Die Länge des Rohres betrug im ganzen 80 cm. Mit steigender Verdünnung der Luft im Rohrsystem stieg das Quecksilber in dem Regulatorrohr, bis die Quecksilbersäule zwischen unterem und oberem Niveau Atmosphärendruck ausübte, und wenn das untere Niveau oberhalb der Verbindungsstelle des Regulatorrohres mit dem Gummischlauch gebracht wurde, so herrschte an der Verbindungsstelle ein Druck von mehr als 1 Atm., so dass ein Eindringen von Luft hier ausgeschlossen war. Bei der Füllung der Kölbchen sank das Quecksilber bis in den weiten Teil des Regulatorrohres, wo mit Hilfe des Behälters 1 eine genügende Volumänderung der eingeschlossenen Gasmenge zur Erzielung des gewünschten Druckes vorgenommen werden konnte. Die genaue Einstellung des Quecksilbers auf die Marke erfolgte so, dass es zunächst ein wenig unter die Marke gebracht und nun, unter stetem Anklopfen, von unten her mit Benutzung der Lupe genau eingestellt wurde. Hierauf wurde eine Weile gewartet, damit sich etwaige, wegen der Länge der Rohrleitung noch vorhandene Druckdifferenzen ausgleichen konnten, wiederum geklopft und, wenn sich keine Änderung des Hg-Standes ergeben hatte, die Einstellung als beendet angesehen. Es wurde besonders darauf geachtet, dass die Einstellung immer in der gleichen, eben beschriebenen Weise erfolgte. Nach der Füllung wurden zunächst sämtliche Kölbchen zugleich durch den Hahn H_3 vom übrigen System, und darauf durch die Einzelhähne voneinander abgeschlossen. Es handelte

[1]) Bei den verschiedenen Messungsreihen wurden nicht genau dieselben, aber nur wenig voneinander verschiedene Marken zur Einstellung benutzt.

sich nun darum, die Gasmengen (bestehend aus der Hauptmasse im Kölbchen selbst und aus dem Inhalt der Hahnbohrung) in die Interferometerkammer überzuführen.

Die Kölbchen wurden zunächst samt dem Rohrsystem A unterhalb des Hahnes H_3 vom übrigen System getrennt und darauf einzeln abgeschnitten. Die scharfen Schnittkanten wurden in der Flamme eines Handgebläses abgerundet. Die Überführung jeder Gasmenge erfolgte zunächst in die Bürette B (Fig. 1) und von da in die Interferometerkammer. Die Bürette hatte an ihrem oberen Ende eine Erweiterung von ungefähr 200 ccm Inhalt, oben einen gewöhnlichen Hahn H_6 und unten einen Hahn mit doppelter Bohrung, einer quer, der anderen längs durch den Hahnkörper, durch die eine Verbindung mit den Niveaugefässen 2 und 3 (vgl. Fig. 1) ermöglicht wurde. Die Längsbohrung setzte sich in ein etwa 8 cm langes Kapillarrohr fort, an welches ein 15 cm langes Stück Druckschlauch gut angeschlossen war. Dieses konnte durch eine starke Schraubklemme zusammengepresst werden. Zur Überführung des Gases in die Bürette wurde diese zunächst durch wiederholtes Heben und Senken des Niveaugefässes 2 von Luft gänzlich befreit. Hierauf wurde das Niveau des Quecksilbers in der Bürette etwas unterhalb der Erweiterung eingestellt, die Verbindung des Druckschlauches mit dem Behälter 2 hergestellt und bei geöffneter Schraubklemme durch langsames Heben desselben die Luft aus der Längsbohrung nebst anschliessender Kapillare und dem Druckschlauch a verdrängt. Danach wurde die Schraubklemme geschlossen. Desgleichen wurde die Luft aus dem oberhalb des Hahnes befindlichen Stück der Kapillare des Kölbchens, dessen Inhalt man überführen wollte, verdrängt, indem die Kapillare mit Quecksilber gefüllt wurde. Diese wurde in das mit Quecksilber gefüllte freie Ende des Druckschlauches gesteckt und mit einer Drahtligatur befestigt. Dann wurde der untere Hahn der Bürette um 180° gedreht, so dass das Kölbchen sich nunmehr in der in Fig. 1 gezeichneten Lage befand. Die Länge der Quecksilbersäule von der Verbindungsstelle a zwischen Hahnkapillare und Druckschlauch bis zum Niveau in der Bürette wurde jedesmal so bemessen, dass ein Eindringen von Luft nicht möglich war. Die feine Spitze am anderen Ende des Kölbchens wurde nun mit dem Glasmesser leicht angeritzt und darauf in einen Gummischlauch gesteckt, der zuvor aus dem Behälter 3 vollkommen mit Quecksilber gefüllt und dann kurz vor seinem Ende mit einer Schraubklemme verschlossen worden war. Auch hier wurde der Anschluss durch eine Drahtligatur gesichert. Nun wurde die untere Schraubklemme geöffnet und die Spitze des Kölbchens durch geringen Druck abgebrochen, worauf das Queck-

silber in das Kölbchen drang und das Gas darin zusammendrückte. War der Druck auf die nötige Grösse gestiegen, was man nach einigen Versuchen am Volumen des Gases beurteilen konnte, so wurde auch die obere Schraubklemme und darauf der Hahn des Kölbchens so weit geöffnet, dass das Gas in regelmässigem Strome in die Bürette hinübergedrückt wurde[1]).

Da der Schlauch, welcher den Behälter 3 und das Kölbchen verband, einen inneren Überdruck auszuhalten hatte, war er gegen etwaiges Platzen durch Umwinden mit Band gesichert (dsgl. auch der Verbindungsschlauch von Bürette und Behälter 2). Die Erweiterung der Bürette am oberen Ende hatte den Zweck, dass das Gas in der Bürette einen möglichst geringen Druck ausübte und somit der zur Überführung nötige Druck möglichst klein sein konnte. Ausserdem wurden auch die Gasmischungen in der Bürette hergestellt und hierfür war im Interesse einer guten Durchmischungsmöglichkeit ein recht weites Gefäss erforderlich. War das Gas völlig in die Bürette hinübergedrückt, so wurden, nachdem der Hahn am Kölbchen nebst den beiden Schraubklemmen geschlossen, die Verbindungen des Kölbchens mit den Schläuchen gelöst und der Behälter 2 mit der Bürette verbunden worden war, die etwa im Bürettenrohr hängengebliebenen Gasteilchen durch Senken des Behälters 2 mit der Hauptmasse vereinigt. Hierauf wurde das Gas in die Interferometerkammer G gebracht. Beide Interferometerkammern waren nebst dem anschliessenden von den Hähnen H_1 bis H_9 begrenzten Raum vorher evakuiert, der Nullpunkt des Interferometers abgelesen und darauf H_8 geschlossen worden. Durch Öffnen des Bürettenhahnes H_6 und Heben des Behälters 2 wurde das Gas aus dem Bürettenraume hinausgedrängt, das Quecksilber auf eine Marke etwas oberhalb des Hahnes H_6 eingestellt und darauf der Hahn wieder geschlossen. Die andere Kammer V, vor welcher sich der Kompensator befand, blieb leer. Das Gas erfüllte also den Raum, welchen das von den Hähnen H_1 bis H_5 und H_7 und H_8 und dem Quecksilberniveau bei der Marke über H_6 begrenzte Rohrsystem zusammen mit der einen Interferometerkammer bildete. Es wurde nunmehr durch Drehen des Kompensators die Übereinstimmung des unteren Streifensystems mit dem oberen wiederhergestellt und die Stellung des Kompensators abgelesen. Schlierenbildung infolge von Strömungen

[1]) Ganz durfte der Hahn nicht geöffnet werden, weil sonst infolge der heftigen Ausdehnung des Gases das Hg in das obere Gefäss der Bürette geschleudert wurde und hierauf wegen zu starker Verminderung des Druckes im Kölbchen in dieses zurückstürzte. Dabei kam es zur Blasenbildung an der Wandung des Kölbchens und es bestand die Gefahr, dass ein Teil des Gases darin zurückblieb.

des Gases innerhalb der Interferometerkammer wurden nur ganz vereinzelt beobachtet, in fast allen Fällen hatte sich das Gas vor Beendigung der Kompensatoreinstellung beruhigt. Nach der Messung wurde der mit Gas erfüllte Raum wieder evakuiert, bis der Nullpunkt wieder erreicht war und nun die Lichtbrechung der Inhalte der übrigen Kölbchen in der gleichen Weise gemessen. Das Volumen des grössten Kölbchens (ca. 15 ccm) war so bemessen, dass, wenn es mit dem am stärksten brechenden der hier in Frage kommenden Gase (N_2O) gefüllt war, der abgelesene Wert der Lichtbrechung noch bequem innerhalb der Skala lag. Die verschiedenen Gasmengen nahmen also während der Messung alle genau den gleichen, oben näher bezeichneten Raum ein, daher mussten sich ihre brechenden Kräfte wie ihre Konzentrationen in diesem Raume, d. h. aber wie die Volumina der Kölbchen verhalten. Welchen Druck sie dabei ausübten, war gleichgültig. Die Volumina wurden durch Auswiegen mit Quecksilber bestimmt, wobei das Volumen, welches 200 g Quecksilber von 13° entspricht, willkürlich gleich 100 gesetzt wurde. Die Füllung der Kölbchen mit Quecksilber zum Zwecke des Auswiegens geschah in folgender Weise: Sobald angenommen werden konnte, dass das Quecksilber sowie die Kölbchen die Temperatur des Zimmers besassen, wurden die letzteren mit dem zur Spitze ausgezogenen Ende in den Schlauch des Quecksilberbehälters 3 gesteckt und bis etwas über den Hahn mit Quecksilber gefüllt. Hierauf wurde der Hahn geschlossen, das Kölbchen umgedreht und, während es noch mit dem Behälter 3 in Verbindung stand, die kleine Quecksilbermenge aus dem freien Hahnansatz durch leichtes Aufstossen auf den Tisch entfernt. Erst hierauf wurde die Verbindung mit dem Quecksilberbehälter vorsichtig gelöst, wobei darauf zu achten war, dass kein Quecksilber aus dem Kölbchen zurückgesaugt wurde. Während dieser Behandlung wurde das Kölbchen zur Vermeidung einer Erwärmung an den freien Hahnansatz gehalten. Das Volumen wurde stets in g Quecksilber von 13° ausgedrückt. Aus den für die reinen Gase erhaltenen Kurven wurde die additive Kurve der Mischungen in der auf S. 645 erwähnten Weise erhalten.

Nun wurde die wirkliche Lichtbrechung verschiedener Mischungen der beiden einzeln untersuchten Komponenten gemessen. Zur Herstellung der Mischungen wurden Kölbchen von der gleichen Gestalt wie die beschriebenen aber von dreifachem Inhalt verwendet. Zehn dieser Kölbchen (von 4·5, 9, 13·5 bis 45 ccm) wurden unter den gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes wie die Kölbchen für die Einzelmessungen mit der einen, 10 andere mit der anderen Komponente

gefüllt. Dann wurde z. B. das kleinste der ersten Serie und das grösste der zweiten in die Bürette B entleert und die Gase in dem weiten Gefäss der Bürette durch etwa 15 maliges Heben und Senken des Behälters 2 gut durchmischt. Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses wurden die zwei zusammengehörigen Kölbchen mit Wasser ausgewogen. Dieses Verfahren, das Mischungsverhältnis zu bestimmen, hat den Vorteil einer grösseren Einfachheit und Genauigkeit gegenüber dem gewöhnlich, z. B. auch von Cunaeus und Valentiner und Zimmer angewandten, nach welchem die beiden Komponenten in gleichen Volumina aber unter verschiedenem Druck abgemessen werden. Bei geringer Konzentration der einen Komponente fallen die Ablesungsfehler der Druckbestimmung ziemlich stark ins Gewicht, während sich das Auswägen der Kölbchen und das Überführen des Gases in die Bürette immer noch sehr genau ausführen lassen. Die Korrektion wegen der Abweichung der Gase vom Boyleschen Gesetz ist, falls man sie anbringen will, sehr einfach zu berechnen. Die Füllung der Kölbchen, deren Inhalt zur Herstellung der Mischungen dienen sollte, geschah nur während der ersten Messungsreihe getrennt von der Füllung der Kölbchen für die Kurven der reinen Gase und auch hier nur für die eine Komponente. In allen späteren Fällen wurden sie mit den letzteren zusammen gefüllt. Es befanden sich dabei also 20 Kölbchen auf einmal im Thermostaten. Für die Messung der Lichtbrechung der Mischungen musste das Volumen der zur Messung verwendeten Menge der Mischung natürlich gleich der Summe der Volumina der vorher getrennt gemessenen Komponenten gewählt werden, d. h. in g Quecksilber ausgedrückt = 200 g. Es wurde daher an den Fortsatz des Hahnes 3 ein Kölbchen von diesem Inhalt angeblasen, so dass es sich mitsamt dem Hahn im Thermostaten befand. Dann wurde weiter verfahren, wie es auf S. 648 ff. für reine Gase beschrieben worden ist[1]). War eine genügende Anzahl von Mischungen verschiedenen Gehaltes gemessen, so konnte aus den erhaltenen Werten die Kurve der wahren Lichtbrechung der Mischungen gezeichnet und der Unterschied zwischen additiv berechneter und gefundener Lichtbrechung für jede beliebige Mischung aus der Zeichnung (in Trommelteilen) direkt abgelesen werden.

Wären nun bei allen Messungsreihen die Bedingungen der Temperatur und des Druckes, bei welchen die Kölbchen gefüllt wurden, genau die gleichen gewesen, so hätte man die einmal aufgenommene Kurve eines reinen Gases für jede es als Komponente enthaltende Mischung unverändert übernehmen können. Nun war aber, wie bereits erwähnt

[1]) Da das Kölbchen für die Mischung natürlich nicht genau ein Volumen von 200 g *Hg* besass, wurde die Interferometerablesung hierauf umgerechnet.

wurde, die Marke am Manometer bei den einzelnen Messungsreihen nicht ganz die gleiche (innerhalb einer jeden war sie selbstverständlich dieselbe), dasselbe war der Fall für die Temperatur des Manometers und die des Thermostaten. Es würde also ein und dasselbe Kölbchen jedesmal eine andere Menge Gas enthalten und entsprechend verschiedene Lichtbrechungen ergeben haben. Daher wurden bei jeder zweiten und weiteren Füllung eines reinen Gases (zur Herstellung der Mischungen) „Kontrollkölbchen" mitgefüllt. Die Lichtbrechung ihres Inhaltes wurde für sich gemessen und das Verhältnis zwischen dieser und derjenigen eines gleichgrossen Volumens bei der ersten Füllung festgestellt. Mit diesem Verhältnis wurden die Werte der ursprünglichen Kurve multipliziert und so die für die neue Mischung gültige Kurve erhalten.

Herstellung der Gase.

1. Stickoxydul wurde durch Erhitzen von Ammoniumnitrat erhalten, welches dabei in Stickoxydul und Wasser zerfällt. Das Ammoniumnitrat (Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein) wurde in einen Kolben von etwa 120 ccm Inhalt mit seitlichem Ansatzrohr am Halse gegeben und darauf der Hals des Kolbens zugeschmolzen. Das Erhitzen darf nicht über 258° hinausgehen, da sonst merkliche Mengen von NO gebildet werden. Es wurde deshalb im Ölbad vorgenommen, dessen Temperatur höchstens auf 240° gehalten wurde (unter dauerndem Rühren mit einem ringförmigen Rührer). Die reichliche Bildung von Wasser bei dem Prozess kann dadurch sehr lästig werden, dass Tropfen, die sich an den kühleren Teilen der Kolbenwandung kondensieren, in das flüssige Salz hinabfallen und eine stürmische Dampfentwicklung hervorrufen. Deshalb wurde der aus dem Ölbade herausragende Teil des Kolbens so klein wie möglich gemacht, indem das seitliche Ansatzrohr ganz dicht über dem Halsansatz angebracht und der Hals selbst sehr kurz abgeschmolzen wurde. Das seitliche Rohr war etwas abwärts geneigt und mündete in ein Gefäss, welches zur Kondensation des Wasserdampfes diente und von Kühlwasser umgeben war. Von hier aus wurde das Gas erst durch Kalilauge 1 : 2, dann durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet[1]).

2. Sauerstoff. Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat dargestellt. Hierbei entsteht Manganoxyd, welches als feinster Staub sehr weit von dem Gase mitgeführt werden kann. Als Entwicklungsgefäss wurde deswegen ein 18 mm weites, etwa 20 cm langes Glasrohr benutzt, das an einem Ende geschlossen und völlig mit

[1]) Alle Verbindungen waren, ebenso wie in den späteren Fällen (ausser bei N_2) durch Schliffe oder durch Verblasen hergestellt worden.

$KMnO_4$ gefüllt war. Das Erhitzen (bis zur eben beginnenden Rotglut) geschah am geschlossenen Ende, so dass das entwickelte Gas die ganze dichte Schicht von $KMnO_4$ passieren musste, wobei bereits die allergrösste Menge des mitgeführten Manganoxyds abfiltriert wurde. Zu seiner völligen Entfernung war an das Entwicklungsrohr ein Gefäss angeschmolzen, welches gekühlt wurde und worin sich der Rest des MnO absetzen konnte. Ausserdem wurde noch ein Rohr mit Glaswolle vorgelegt. Zur Beseitigung von Kohlensäure, die durch Oxydation von dem $KMnO_4$ etwa anhaftendem Staub entstanden sein konnte, wurde das Gas über Natronkalk und festes KOH, zur Entfernung der Hauptmenge der Feuchtigkeit über Chlorcalcium geleitet.

3. Kohlensäure. Die Kohlensäure wurde durch Erhitzen von Natriumbicarbonat in einem Entwicklungsrohr (wie bei Sauerstoff beschrieben) gewonnen. Die Hauptmenge des mitgebildeten Wassers wurde auf dieselbe Art wie beim N_2O entfernt.

4. Stickstoff. Der Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen. Von dem Rohr, welches von der Bombe zum Gasometer führte, war ein anderes, in Wasser endigendes abgezweigt, welches durch einen Hahn dicht an der Abzweigungsstelle abgeschlossen werden konnte. Es diente als Sicherheitsrohr, durch welches bei zu hohem Druck Gas entweichen konnte.

Die Differenzen zwischen den Werten für die Lichtbrechung ein und desselben Gases bei verschiedenartigen Mischungen (siehe die Tabellen I. 1., I. 2., II. 1., II. 2. usw. auf S. 664—667) sind z. T. grösser, als sie durch die geringen Verschiedenheiten der Druckeinstellung infolge veränderter Marke u. dgl. hätten entstehen können. Dies deutet darauf hin, dass trotz der angewandten Vorsicht nicht immer der gleiche Reinheitsgrad der Gase erreicht worden ist. Natürlich haben die geringen Verunreinigungen, die vermutlich aus dem zur endgültigen Trocknung verwendeten Phosphorpentoxyd stammten, keinen merklichen Einfluss auf die hier untersuchte Erscheinung.

Die Gasometer

waren zylindrische Glasgefässe von etwa 1·5 Liter Inhalt mit je einem Tubus unten und oben. Durch den unteren Tubus führten in der angedeuteten Weise (Fig. 3) zwei Rohre, von denen das mehrfach gebogene als Gaszuleitungsrohr diente und durch einen Hahn verschlossen werden konnte. Um die Bewegung des Gases bei der Füllung genau beobachten zu können, waren in die unterste Biegung einige Tropfen Glyzerin gebracht worden. Das andere Rohr diente als Zuführungsrohr

für das als Gasometerflüssigkeit benutzte Glyzerin. Die Rohre der Gasometer waren durch Korke geführt, welche völlig paraffiniert und noch heiss mit den Rohren in die sorgfältig getrockneten und erwärmten Tuben gebracht wurden, so dass sich das Paraffin gut an das Glas anschloss. Nach dem Erkalten wurden die Rohrzuführungen von aussen noch durch eine Schicht Siegellack abgedichtet. Von diesen Gasometern wurden zwei Stück angefertigt. Ihre Füllung mit den Gasen geschah in der Weise, dass zunächst die Luft bis auf einen Rest von wenigen ccm durch das Glyzerin aus ihnen verdrängt wurde. Hierauf wurden Gasometer, Gasentwicklungsraum und verbindende Rohrleitungen soweit evakuiert, wie es mit Sicherheit möglich war, ohne dass Luft durch die Anschlussstelle des Verbindungsschlauches von Glyzerinbehälter und Gasometer in dieses eindringen konnte. Dieser Druck betrug etwa 5 cm Quecksilber. Der Verbindungsschlauch war hierbei natürlich durch eine Schraubklemme geschlossen. Nun wurde bei zunächst geschlossenem Gasometerhahn mit der Gasentwicklung begonnen, nach einiger Zeit der Hahn geöffnet und Gas in stetigem Strome in das Gasometer geleitet, bis Atmospärendruck erreicht war. Dies konnte daran erkannt werden, dass das Stück des Verbindungsschlauches zwischen Schraubklemme und Gasometer, welches vorher durch den äusseren Luftdruck zusammengepresst war, seine normale Rundung wiedererlangt hatte. Hierauf wurde wieder bis auf [illegible] evakuiert und von neuem Gas eingelassen wie vorher. Auf diese Weise wurde der Raum vom Entwicklungsgefäss bis zum Gasometer inkl. 4—5 mal mit dem Gas ausgespült. Nach dem letzten Ausspülen wurde zunächst wieder bis zum Atmosphärendruck entwickelt, hierauf die Schraubklemme geöffnet und das Gasometer mit Gas gefüllt. Vom Gasometer aus gelangte das Gas durch ein Rohr im oberen Tubus in ein *U*-förmig gebogenes, völlig mit P_2O_5 gefülltes Rohr, dessen Schenkel je 75 cm Länge und ca. 14 mm Weite besassen und von da vollkommen trocken in die Kölbchen im Thermostaten.

Empfindlichkeit des Interferometers und Genauigkeit der Messungen.

Da die Messungen Differenzbestimmungen waren, musste nach besonderer Genauigkeit getrachtet werden. Gerade hinsichtlich dieser Forderung kamen die hervorragend einfache Handhabung, der solide Bau und die hohe Empfindlichkeit des Haber-Löwe-Interferometers bestens zu statten. Die Empfindlichkeit war bei der angewandten Me-

thode die grösst mögliche. Denn die Angaben des Interferometers sind (von der erwähnten Einschränkung abgesehen) proportional dem Gangunterschied zwischen den in beiden Kammern befindlichen Medien, d. h. wenn n_1 den Brechungsindex des zu untersuchenden Gases, n_2 den des Mediums in der anderen Kammer bezeichnet, der Grösse $n_1 - n_2$. Da nun im vorliegenden Falle n_2 den Wert 1, also den kleinsten überhaupt möglichen hat, so erhält $n_1 - n_2$ den grössten möglichen Wert. Würde man z. B. Kohlensäure gegen Luft messen, so wäre die Empfindlichkeit dreimal so gering.

Die Unsicherheit der Einstellung des Interferometers betrug höchstens 1 Trommelteil. Hieraus und aus den für die Lichtbrechungen der verschiedenartigen Mischungen im Mittel gefundenen Werten berechnet sich die Grenze der Bestimmbarkeit der letzteren für

$N_2O + N_2$ zu	0·05 %[1]	$CO_2 + N_2$ zu	0·05 %	$N_2 + O_2$	zu 0·07 %
$N_2O + O_2$ zu		$CO_2 + O_2$ zu		$N_2 + CO_2$	zu 0·04 %

Die Genauigkeit der Druckeinstellung ($^1/_{10}$ mm) reichte also gerade noch aus. Die Temperatur des Thermostaten hätte mindestens auf $^1/_{25}{}^0$ konstant sein müssen, wurde aber ohne besondere Mühe mindestens auf $^1/_{50}{}^0$ konstant gehalten. Für die Einstellung des Quecksilbers auf die Marke oberhalb der Bürette genügte eine Genauigkeit von etwa $^1/_2$ mm. Nicht die entsprechende Genauigkeit wurde indessen bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses erzielt. Zwar lässt sie sich beim Auswägen der Kölbchen leicht erreichen, aber beim Überführen der Gase in die Bürette entstehen Fehler, die die angegebenen Grenzen etwa um das 4—6 fache überschreiten. Hier wäre die Methode also zu verbessern. Immerhin ist die erreichte Genauigkeit noch etwa dreimal so gross wie die von Valentiner und Zimmer angegebene (0·7 %).

Korrektion der Interferometerangaben.

Es ist bereits hervorgehoben worden (S. 643 und 656), dass die Angaben des Haber-Löwe-Interferometers nicht genau den eingeführten Gangunterschieden proportional sind. Da die Lichtbrechung (bei einer bestimmten Temperatur) als der Gaskonzentration in der Interferometerkammer proportional anzunehmen, diese aber den Volumina der eingeführten Gasmengen proportional ist, so sollte man für die Kurven der Lichtbrechung reiner Gase gerade Linien erwarten. Man erhält in-

[1]) Da die Mischungen in der Interferometerkammer einen Druck von ca. $^1/_{10}$ Atm. ausübten, so ist die Empfindlichkeit resp. 0·005, 0·007 und 0·004 % bezogen auf Gase unter Normalbedingungen.

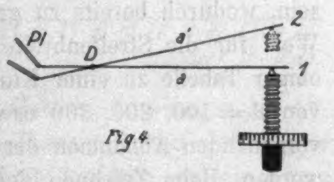
dessen ausnahmslos leicht aber sicher erkennbar gegen die Achse der Konzentrationen gekrümmte Kurven. Die Erklärung für diese Erscheinung ist die gleiche wie für eine andere Beobachtung, die zuvor besprochen werden möge.

Der Abstand zwischen den beiden benachbarten schwarzen Interferenzstreifen, auf welche man einstellt, ist für jede bestimmte Lichtart, also auch für das hier angewandte weisse Licht ein ganz bestimmter unveränderlicher. Bei den Messungen ergab sich aber, dass dieser Abstand, ausgedrückt in Trommelteilen des Instrumentes, in den verschiedenen Abschnitten der Skala verschieden gross war. Je höher man in der Skala hinaufrückte, um so weniger Trommelteile kamen auf den Abstand zwischen den beiden schwarzen Streifen. Beispielsweise wurden folgende Werte gefunden:

Im Gebiete von	0	bis 200	35	Trommelteile
„ „ „	938	„ 1268	33	„
„ „ „	1400	„ 1660	32	„
„ „ „	1713	„ 2080	31	„
„ „ „	2060	„ 2320	30	„

Diese Abnahme der „Streifenbreite" kann nur eine scheinbare sein. Sie ist nach Löwe im Bau der Kompensatoreinrichtung begründet, und zwar sind es zwei Umstände, welche eine scheinbare Änderung der Streifenbreite bewirken.

1. Die Kompensatorplatte *Pl* (Fig. 4) sitzt an dem kürzerem Arm eines um *D* drehbaren zweiarmigen Hebels. Gegen den längeren drückt die Spitze einer Mikrometerschraube im Abstand *a* von *D* (Nullstellung, 1). Dreht man zur Kompensation eines eingeführten Gangunterschiedes von beispielsweise 1 Wellenlänge den Kompensator in die Stellung 2, so verschiebt sich der Angriffspunkt der Schraube so, dass *a'* grösser ist als *a*. Die Kompensation eines weiteren Gangunterschiedes von 1 λ würde jetzt eine stärkere Drehung der Schraube bedingen als im ersten Falle, wenn nicht noch ein zweiter Umstand zur Geltung käme.



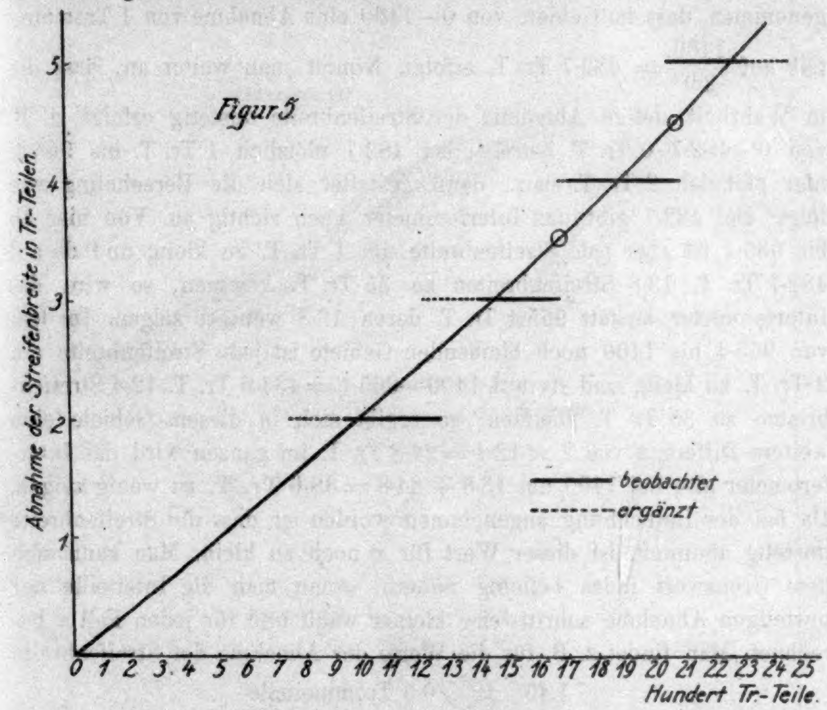
2. Die Neigung der Kompensatorplatte ist in der Stellung 2 eine andere als in der Stellung 1 derart, dass im Falle 2 bei gleicher Drehung des Hebels ein grösserer Glasweg eingeschaltet wird als im ersten. Man braucht also, um denselben Gangunterschied zu kompensieren, die Platte im Falle 2 weniger stark zu drehen als im ersten, und da der Einfluss von 2 den von 1 überwiegt, so ist die Gesamtwirkung die,

dass man zur Kompensation desselben Gangunterschiedes die Platte um so weniger zu drehen braucht, je höher man in der Skala fortschreitet. Zur Kompensation eines Gangunterschiedes von $n\lambda$ wird man also nicht n mal so weit zu drehen brauchen wie zur Kompensation von $1\,\lambda$, sondern weniger, d. h. aber, dass sich die Kurven der Lichtbrechung, wenn diese in Trommelteilen gemessen wird, gegen die Achse der Konzentrationen krümmen müssen, wie es gefunden wurde. Die gefundenen Kurven stellen also nur die scheinbare Lichtbrechung dar und die Angaben des Interferometers sind, wenn über grössere Gebiete gemessen wird, nicht streng miteinander vergleichbar, vielmehr müssen zu diesem Zweck die wahren Werte erst durch gewisse Korrektionen berechnet werden.

Da die wahren Kurven der Lichtbrechung gerade Linien sind, so würde man sie ohne weiteres erhalten können, falls, ausser dem Nullpunkt, ein einziger Punkt dieser Geraden bekannt wäre, d. h. falls man wüsste, um wieviel Trommelteile höher das Interferometer an irgendeiner beliebigen Stelle zeigen würde, wenn seine Angaben den eingeführten Gangunterschieden proportional wären. Ist x die Zahl der Trommelteile, um welche die zur Konzentration y gehörige Angabe A des Interferometers zu niedrig ist, so stellt die Gerade, welche durch die Punkte 0 und $A + x$ geht, die gesuchte Kurve dar. Die Differenz x lässt sich berechnen aus dem Werte der Streifenbreite an der Stelle A. Jedoch kann der bei A direkt beobachtete Wert nicht ohne weiteres dazu benutzt werden. Denn er kann über $^1/_2$ Trommelteil falsch bestimmt sein, wodurch bereits zu grosse Fehler entstehen würden. Den genauen Wert für die Streifenbreite findet man durch Vereinigung der Zahlen obiger Tabelle zu einer Kurve, derart, dass auf die Abszisse die Werte von $A = 100$, 200, 300 usw., auf die Ordinate die aus der Tabelle hervorgehenden Abnahmen der Streifenbreite in Trommelteilen aufgetragen werden. Beim Zeichnen der Kurve hat man zu berücksichtigen, dass sie im allgemeinen nicht mehr als $^1/_2$ Trommelteil von den beobachteten Punkten entfernt liegen darf, da Unterschiede von $^1/_2$ Trommelteil im allgemeinen als 1 ganzer Trommelteil abgelesen werden. Man erhält dann die folgende Kurve, die in jedem Punkte die wahre Abnahme der Streifenbreite angibt (siehe Fig. 5).

Es sei hierzu noch einiges bemerkt. Im Gebiet um 1680 und ebenso um 2080 herum kann man zweifelhaft sein, ob man für die Abnahme der Streifenbreite 3 oder 4 resp. 4 oder 5 Trommelteile annehmen soll. Die wahren Werte werden daher in der Mitte liegen. Bei 1700 liegt also das Ende des Gebietes, in dem die beobachtete Abnahme der

Streifenbreite 3 Tr. T. und der Anfang desjenigen, in dem sie 4 Tr. T. beträgt. Entsprechend bei 2080. Der Wert 3·5 ist ein Punkt der Kurve selbst und gehört zu 1680, ebenso gehört 4·5 zu 2080. Die Kurve muss demnach bei etwa 1875 durch den Wert 4 gehen. Da wo das durch die eben genannten Punkte bestimmte Stück der Kurve den Wert 3



resp. 4 angibt, liegen dann die Mitten der Gebiete, in welchen die Abnahme der Streifenbreite diese Werte hat. Hieraus lassen sich wieder das Ende resp. der Anfang der Nachbargebiete festlegen und die Kurve weiter zeichnen. Man erhält als Resultat, dass die Streifenbreite etwas beschleunigt abnimmt. Es entfällt nämlich eine Abnahme der Streifenbreite um einen Trommelteil im Gebiete

von	0— 520	auf	520	Trommelteile
„	520—1000	„	480	„
„	1000—1450	„	450	„
„	1450—1880	„	430	„
„	1880—2280	„	400	„

Für x würde man daher bei gleichem A verschiedene Werte erhalten, je nachdem von welchen dieser Zahlen man ausgeht, und daher

muss man für jedes A den besonderen aus der Kurve sich ergebenden Wert zur Berechnung von x verwenden. Zugleich ersetzt man die beschleunigte Abnahme der Streifenbreite durch eine gleichmässige mittlere. Will man z. B. x berechnen für $A = 1400$, wofür aus der Kurve der Wert 2·9 für die Abnahme der Streifenbreite folgt, so wird angenommen, dass im Gebiete von 0—1400 eine Abnahme von 1 Trommelteil auf $\frac{1400}{2{\cdot}9} = 482{\cdot}7$ Tr. T. erfolgt. Nimmt man weiter an, dass die in Wahrheit stetige Abnahme der Streifenbreite unstetig erfolgt, z. B. von 0—482·7 0 Tr. T. beträgt, bei 482·7 plötzlich 1 Tr. T. bis 965·4, hier plötzlich 2 Tr. T. usw., dann gestaltet sich die Berechnung wie folgt: Bei 482·7 gibt das Interferometer noch richtig an. Von hier ab bis 965·4 ist aber jede Streifenbreite um 1 Tr. T. zu klein, und da auf 482·7 Tr. T. 13·8 Streifenbreiten zu 35 Tr. T. kommen, so wird das Interferometer anstatt 965·4 Tr. T. deren 13·8 weniger zeigen. In dem von 965·4 bis 1400 noch bleibenden Gebiete ist jede Streifenbreite um 2 Tr. T. zu klein, und da auf $1400—965{\cdot}4 = 434{\cdot}6$ Tr. T. 12.4 Streifenbreiten zu 35 Tr. T. kommen, so ergibt sich in diesem Gebiete eine weitere Differenz von $2 \times 12{\cdot}4 = 24{\cdot}8$ Tr. T. Im ganzen wird das Interferometer also bei 1400 um $13{\cdot}8 + 24{\cdot}8 = \mathbf{38{\cdot}6}$ **Tr. T.** zu wenig zeigen. Da bei der Berechnung angenommen worden ist, dass die Streifenbreite unstetig abnimmt, ist dieser Wert für x noch zu klein. Man kann sich dem Grenzwert indes beliebig nähern, wenn man die Intervalle der unstetigen Abnahme schrittweise kleiner wählt und für jeden Fall x berechnet. Man findet z. B. für die Werte der Abnahme der Streifenbreite

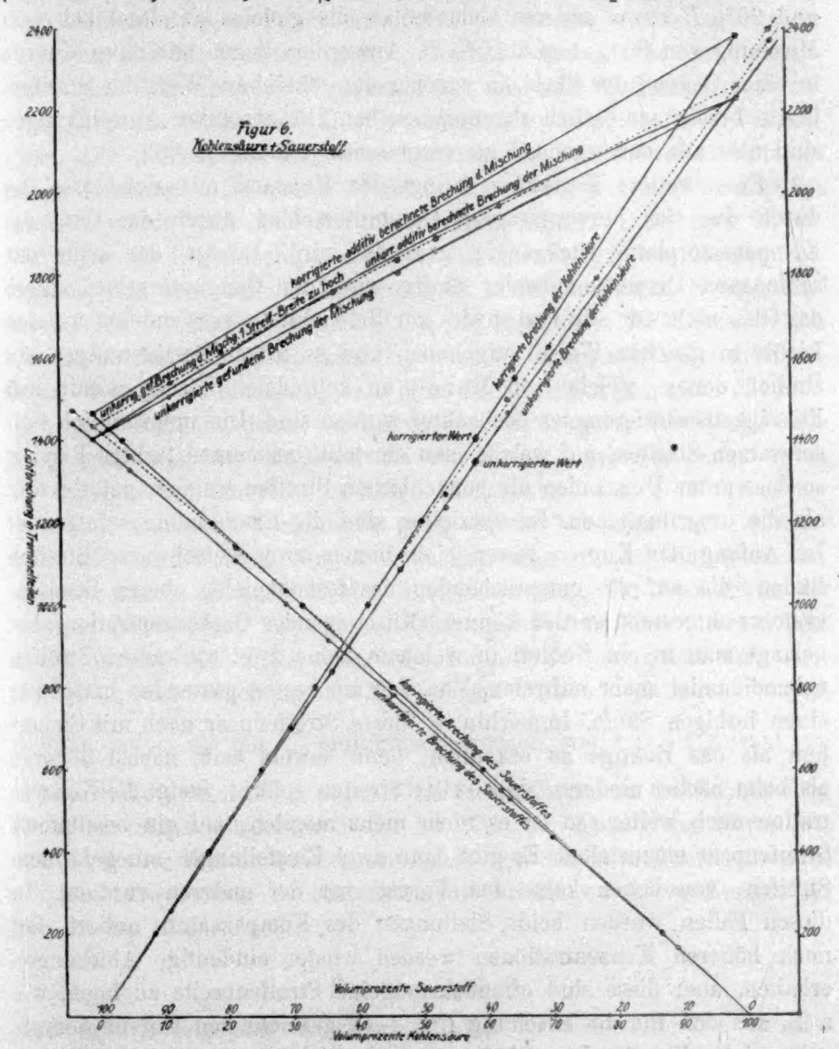
	1.45	1	0·5	Trommelteile
x zu	29	38·6	48·4	„

Durch Extrapolation ergibt sich hieraus der Grenzwert von x zu **58 Tr. T.** Anstatt 1400 zeigt das Interferometer also 1342, oder da, wo es 1342 zeigt, müsste es eigentlich 1400 angeben. Eine gleiche Berechnung von x für andere Stellen der Skala liefert

bei	200	400	600	800	1000	1200	1400	1550	Trommelteilen
für x	1	4·5	10	18	29	41	58	71	Trommelteile

und die mit Hilfe dieser x korrigierten Werte mit den dazu gehörigen Konzentrationen irgendeines Gases vereinigt ergeben in der Tat eine Gerade (vgl. Zeichnung für die Mischung $CO_2 + O_2$, Fig. 6). Es genügt also die Berechnung von x für eine einzige Stelle. Aus den korrigierten Werten lassen sich die Endpunkte der Kurven (100%) der reinen Gase berechnen, durch deren Verbindung durch eine Gerade man die wahre

additive Lichtbrechung der Mischungen erhält. Bis zu welchem Grade ohne diese Korrektion die Verhältnisse verschoben werden, zeigt besonders ein Vergleich von Spalte 2 mit 6 der Tabellen I. 4., II. 4. usw. (S. 664—667). Für je 10% Zusatz der einen Komponente muss sich



naturgemäss die additiv berechnete Brechung der Mischung um einen bestimmten, jeweils stets gleichen Betrag ändern (Spalte 6). Die Differenzen zwischen den Werten der Spalte 2 sind aber weder denen der Spalte 6 noch unter sich gleich. Nach dem Vorangegangenen bedürfen auch die absoluten Abweichungen der gefundenen Brechungen der

Mischungen von den additiv berechneten einer Korrektion. Denn die Kurven der brechenden Kräfte der Mischungen erstrecken sich z. T. über ein Gebiet von mehreren Hundert Trommelteilen, so dass schon eine absolute Differenz von 30 Tr. T. bei einer Mischung von 10% A und 90% B etwas anderes bedeutet als die gleiche (absolute) bei einer Mischung von 90% A und 10% B. Ausserdem liegen alle diese Kurven in einer Gegend der Skala, in welcher der scheinbare Wert der Streifenbreite bereits wesentlich abgenommen hat. Die absoluten Abweichungen sind also alle entsprechend zu vergrössern (näheres S. 663).

Eine weitere Korrektion bringt der Umstand mit sich, dass der durch das Gas hervorgerufene Gangunterschied durch das Glas der Kompensatorplatte rückgängig gemacht wird. Infolge der sehr verschiedenen Dispersion beider Stoffe wird der Gangunterschied durch das Glas nicht für alle Farben des zur Beleuchtung verwendeten weissen Lichts in gleicher Weise aufgehoben und es treten Erscheinungen auf ähnlich denen, welche von Marc[1]) an kolloidalen Lösungen mit dem Flüssigkeitsinterferometer beobachtet worden sind. Die ursprünglich tiefschwarzen Streifen, auf welche man einstellt, bekommen farbige Ränder, so dass unter Umständen die benachbarten Streifen weniger gefärbt sind als die ursprünglichen. Im speziellen sind die Erscheinungen folgende: Im Anfang der Kurven lassen sich immer zwei tiefschwarze Streifen finden, die auf die entsprechenden des feststehenden oberen Streifensystems eingestellt werden können. Mit steigender Gaskonzentration aber gelangt man in ein Gebiet, in welchem keine zwei schwarzen Streifen nebeneinander mehr auftreten. Von den am besten passenden hat einer einen farbigen Saum. Immerhin ist dieses Streifenpaar noch mit Sicherheit als das richtige zu erkennen, denn sowohl beim nächst höheren als beim nächst niederen sind beide Streifen gefärbt. Steigt die Konzentration noch weiter, so ist es nicht mehr möglich, auf ein bestimmtes Streifenpaar einzustellen. Es gibt dann zwei Einstellungen mit gefärbtem Streifen, von denen keine den Vorzug vor der anderen verdient. In diesen Fällen wurden beide Stellungen des Kompensators notiert. Bei noch höheren Konzentrationen werden wieder eindeutige Ablesungen erhalten, aber diese sind offenbar um eine Streifenbreite zu hoch, wie z. B. aus den für die Mischung $CO_2 + O_2$ gezeichneten Kurven hervorgeht (siehe Fig. 6). Die beobachteten Lichtbrechungen sind durch Punkte mit ausgezogenen Kreisen dargestellt. Damit die Kurve für CO_2 stetig verläuft, sind im Gebiet von 1100 bis 1300 die unteren der

[1]) „Über die Bestimmung der Konzentration kolloidaler Lösungen mittels des neuen Flüssigkeitsinterferometers". Chem. Zeitung 1912, 58.

beiden abgelesenen Werte als die richtigen anzusehen und die Werte im Gebiete oberhalb 1300 alle um den Betrag, welcher an den betreffenden Stellen der Skala einer Streifenbreite entspricht, herabzusetzen. Die korrigierten Werte sind von punktierten Kreisen umgeben. Der letzte gemessene Punkt der Kurve ist bereits wieder undeutlich. Hier setzt also die Wanderung der Achromasie um eine weitere Streifenbreite ein. Eine stärkere Wanderung als um eine Streifenbreite wurde sonst nirgends beobachtet. Die Sauerstoffkurve zeigt ähnliche Verhältnisse. Die punktierten Kurven verbinden die um 1 Streifenbreite zu hohen Ablesungen. Da man stets auf die am wenigsten gefärbten Streifen einstellt, würde man ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse falsche Werte für die Lichtbrechung erhalten. Die anzubringenden Korrektionen ergeben sich aber bei der Zeichnung in einfacher Weise. Ebenso verhalten sich die Mischungen selbst. In der Figur lässt die Kurve, welche sich durch die für die Lichtbrechungen der Mischungen erhaltenen Werte legen lässt, sofort erkennen, dass diese Lichtbrechungen nicht die richtigen sein können, denn die Kurve verläuft in geregelter Weise teils über, teils unter der additiven. Da die Kurve ausserdem genau durch die um eine Streifenbreite zu hohen Endpunkte der Kurven für reinen Sauerstoff und reine Kohlensäure geht, so wird bewiesen, dass sie ebenfalls um eine Streifenbreite zu hoch liegt und entsprechend herunterzusetzen ist. In ähnlicher Weise wurden wo nötig die Brechungen der übrigen Mischungen korrigiert[1]). Die nunmehr aus den Zeichnungen direkt abzulesenden Differenzen zwischen additiv berechneter und wirklich gefundener Brechung der Mischungen wurden noch korrigiert (vgl. S. 662), indem sie mit $\frac{35}{B}$ multipliziert wurden, worin B die Anzahl von Trommelteilen bezeichnet, welcher die Streifenbreite an der betreffenden Stelle der Skala entspricht. 35 ist ihr Wert am Anfang der Skala. Aus den erhaltenen Werten wurden, um für die verschiedenartigen Mischungen vergleichbare Grössen zu bekommen, die relativen Abweichungen Δv von 10 zu 10% berechnet.

Die Ergebnisse

sind in den folgenden Tabellen und Kurven mitgeteilt. Die Tabellen I. 1.—3., II. 1.—3. usw. geben die unkorrigierten Werte für die Brechung an, die Tabellen I. 4., II. 4. usw. enthalten in Spalte 2 die Werte

[1]) Auf die Reproduktion der Kurven für diese Mischungen kann hier verzichtet werden, da sie denen für die Mischung $CO_2 + O_2$ gegenüber nichts Neues darbieten.

I. Stickoxydul und Stickstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen N_2O		2. des reinen N_2		3. der Mischung	
N_2O	Brechung in Tr. T.	N_2	Brechung in Tr. T.	% N_2O	Brechung in Tr. T.
11·10	285	11·08	183	0·00	1552
31·65	834	36·45	587	23·56	1802
36·46	968	37·94	606	36·67	1914
37·96	995	54·37	868	46·57	2014
47·17	1242	66·53	1050	52·57	2089
67·88	1768 1799† [1]	70·49	1110	52·82	2088
70·50	1852†	78·11	1227	62·52	2169
81·09	2116†	94·37	1469	80·00	2349
94·45	2463†	103·16	1599 1631†	87·94	2453
103·19	2685†			100·00	2572

4.

% N_2O	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1670	1653	17	18·6	1739	1·07
20	1785	1750	35	39·5	1848	2·14
30	1896	1848	48	56	1957	2·86
40	2004	1948	56	65·3	2066	3·16
50	2105	2048	57	66·5	2175	3·06
60	2207	2152	55	64·2	2284	2·81
70	2302	2254	48	56	2393	2·34
80	2398	2361	37	44·7	2502	1·79
90	2486	2465	21	25·3	2611	0·97

II. Kohlensäure und Stickstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen CO_2		2. des reinen N_2		3. der Mischung	
CO_2	Brechung in Tr. T.	N_2	Brechung in Tr. T.	% CO_2	Brechung in Tr. T.
11·06	259	11·08	183	0·00	1550
29·93	704	36·45	586	21·16	1695 1727†
36·43	842	37·94	605	36·66	1808 1839†
47·11	1089 1122†	54·37	867	52·58	1914 1945†
54·35	1237 1270†	66·53	1048	62·53	2017†
63·99	1501†	70·49	1108	77·99	2132†
70·50	1630†	78·11	1225	88·03	2188†
78·05	1796†	94·37	1467	100·00	2238
105·16	2377† 2406†† [2]	103·16	1596 1628†		

[1] Die mit † bezeichneten Werte sind eine Streifenbreite zu hoch.

[2] Der mit †† bezeichnete Wert ist um zwei Streifenbreiten zu hoch.

4.

% CO_2	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1637	1621	16	17·5	1707	1·025
20	1722	1691	31	35	1782	1·96
30	1804	1763	41	46·3	1857	2·49
40	1876	1831	45	52·5	1932	2·72
50	1947	1902	45	52·5	2008	2·615
60	2014	1971	43	50·2	2083	2·41
70	2077	2040	37	43·2	2158	2·00
80	2136	2108	28	32·7	2233	1·46
90	2191	2175	16	18·7	2308	0·81

III. Stickstoff und Sauerstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen N_2 N_2	Brechung in Tr. T.	2. des reinen O_2 O_2	Brechung in Tr. T.	3. der Mischung % N_2	Brechung in Tr. T.
11·08	183	11·06	165	0·00	1416
36·45	588	29·95	440	36·64	1495
37·94	607	36·45	534	46·56	1500
54·37	870	37·93	555	52·58	1512
66·53	1052	54·36	789	62·53	1526
70·49	1112	64·00	925 958†	80·02	1550
78·11	1229	70·50	1014 1047†	88·02	1556
94·37	1472	78·06	1119 1152†	100·00	1554
103·16	1602 1634†	94·36	1372†		
		103·04	1488†		

4.

% N_2	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1444	1439	5	5·5	1497	0·37
20	1471	1460	11	12	1513	0·79
30	1494	1479	15	16·4	1528	1·07
40	1514	1497	17	18·8	1544	1·21
50	1530	1512	18	19·8	1559	1·27
60	1541	1525	16	17·5	1575	1·11
70	1550	1537	13	14·2	1590	0·89
80	1556	1547	9	9·8	1606	0·61
90	1556	1551	5	5·5	1621	0·34

IV. Stickoxydul und Kohlensäure.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen CO_2		2. des reinen NO_2		3. der Mischung	
CO_2	Brechung in Tr. T.	N_2O	Brechung in Tr. T.	% N_2O	Brechung in Tr. T.
11·06	261	11·10	280	0·00	2254
29·93	710	31·65	818	22·11	2333 2363†
36·43	849	36·46	950	36·67	2380 2410†
47·11	1098 1131†	37·96	975	43·30	2399
54·35	1247 1280†	47·17	1218	62·54	2461
63·99	1513†	67·88	1733 1764†	73·14	2480
70·50	1643†	70·50	1816†	100·00	2518
78·05	1810†	81·09	2075†		
105·16	2396† 2424††	94·45	2415†		
		103·19	2633†		

4.

% N_2O	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	2299	2291	8	9·3	2440	0·38
20	2343	2325	18	21	2466	0·85
30	2385	2360	25	29·2	2493	1·17
40	2420	2392	28	33·8	2519	1·34
50	2450	2420	30	36·2	2545	1·42
60	2474	2449	25	30·2	2571	1·17
70	2494	2472	22	26·6	2597	1·02
80	2506	2492	14	16·9	2623	0·64
90	2517	2508	9	10·9	2650	0·41

V. Stickoxydul und Sauerstoff.

Kurven der Lichtbrechung

1. des reinen O_2		2. des reinen N_2O		3. der Mischung	
O_2	Brechung in Tr. T.	N_2O	Brechung in Tr. T.	% N_2O	Brechung in Tr. T.
11·06	165	11·10	282	0·00	1416
29·95	440	31·65	825	13·50	1603†
36·45	534	36·46	958	36·66	1860†
37·93	555	37·96	984	46·56	1978†
54·36	789	47·17	1229	52·59	2037†
64·00	925 958†	67·88	1745 1776†	62·53	2130†
70·50	1015 1048†	70·50	1831†	80·01	2312 2342†
78·06	1120 1153†	81·09	2092†	100·00	2541
94·36	1373†	94·45	2434†		
103·04	1489†	103·19	2657†		

4.

% N_2O	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1544	1530	14	15·3	1602	0·96
20	1668	1640	28	30·6	1722	1·78
30	1790	1749	41	46·3	1842	2·51
40	1911	1861	50	56·5	1962	2·88
50	2027	1973	54	63·0	2082	3·03
60	2137	2086	51	59·5	2202	2·70
70	2242	2200	42	49	2322	2·11
80	2342	2312	30	35	2442	1·43
90	2442	2424	18	21·7	2562	0·85

VI. Kohlensäure und Sauerstoff.

Kurven der Lichtbrechung.

1. des reinen O_2 O_2	Brechung in Tr. T.	2. des reinen CO_2 CO_2	Brechung in Tr. T.	3. der Mischung % CO_2	Brechung in Tr. T.
11·06	163	11·06	258	0·00	1402
29·95	435	29·93	702	11·99	1539†
36·45	528	36·43	839	19·98	1613†
37·93	549	47·11	1085 1118†	37·46	1724 1756†
54·36	781	54·35	1232 1265†	47·41	1802 1833†
64·00	915 948†	63·99	1495†	53·44	1888†
70·50	1004 1037†	70·50	1624†	63·34	1967†
78·06	1108 1141†	78·05	1789†	100·00	2230
94·36	1359†	105·16	2368† 2397††		
103·04	1473†				

4.

% CO_2	Unkorrigierte Brechung der Mischung in Tr. T. ber.	gef.	Differenz unkorr. $= D$	korr. $= D \cdot \frac{35}{B}$	Korrigierte Brechung der Mischung ber.	Δv in %
10	1504	1490	14	15·3	1557	0·98
20	1601	1578	23	25·2	1649	1·53
30	1694	1663	31	35	1740	2·01
40	1784	1746	38	41·8	1832	2·34
50	1870	1829	41	46·3	1923	2·41
60	1949	1911	38	44·3	2015	2·20
70	2025	1991	34	39·7	2107	1·88
80	2097	2072	25	29·2	2198	1·33
90	2167	2153	14	16·3	2290	0·71

der aus den Kurven der reinen Gase sich ergebenden additiven Kurve für die Brechung der Mischungen. Temperatur der Gase etwa 19·5°,

Druck 716 mm *Hg* von 15° im Mittel. Die Prozentzahlen, welche die Zusammensetzung der Mischungen angeben, sind Volumprozente, nicht die Verhältnisse der Zahlen der Moleküle. Die Mengen der reinen Gase (Spalte 1 der Tabellen I. 1. und 2., II. 1. und 2 usw.) sind durch die Grösse der eingeführten Volumina ausgedrückt, indem ein Volumen von 200 g Quecksilber von 13° = 100 gesetzt wurde.

1. Art der Abweichungen.

Aus den Tabellen I. 4., II. 4. usw., Spalte 2—5 geht hervor, dass sämtliche untersuchten Mischungen Abweichungen von Amagats Näherungsgesetz aufweisen, wie es die Theorie von v. d. Waals fordert, und zwar ist bei allen die gefundene Brechung kleiner als die berechnete, d. h. bei allen findet beim Mischen Volumvergrösserung statt (Δv positiv). Das gleiche Verhalten wurde von verschiedenen Autoren bei anderen Mischungen gefunden, so von Cunaeus[1]), Valentiner und Zimmer[2]) bei $H_2 + CO_2$, von Ramsay und Travers[3]) bei $He + H_2$, von Leduc[4]) bei $CO_2 + SO_2$, von Kuenen[5]) bei $CH_3Cl + CO_2$, von Quint[6]) bei $HCl + C_2H_6$. Für Luft hingegen und eine etwa 50 %ige Mischung aus CO_2 und O_2 fanden Ramsay und Travers[7]) eine grössere (0·35 bzw. 0·23 %) Brechung als die berechnete. Nun weisen Valentiner und Zimmer[8]), die ebenfalls Gemische von *He* und H_2[9]) untersuchten, und im Gegensatz zu Ramsay und Travers, die 3 % Abweichung fanden, keine Abweichung von der Mischungsregel nachweisen konnten, auf die Möglichkeit hin, dass diese Nichtübereinstimmung beider Messungen auf das Übersehen eines etwaigen Streifenwechsels durch Ramsay und Travers zurückzuführen sei, da diese in ihrer Arbeit nichts von der Wanderung der Achromasie erwähnen. Vielleicht ist das auch der Grund für die Verschiedenheit der Resultate von Ramsay und Travers und dieser Arbeit in bezug auf die Mischungen von N_2 und O_2 (Luft) und von CO_2 und O_2. Hierfür spricht, dass

---

1) a. a. O.
2) a. a. O.
3) a. a. O.
4) Recherches sur les gaz, Ann. Chim. Phys. [7] 15 (1898).
5) Dissertation Leiden 1892.
6) Dissertation Amsterdam 1900.
7) a. a. O.
8) a. a. O.
9) Das Helium war zwar nicht rein, sondern enthielt beträchtliche Mengen Neon, was indessen bei der grossen Ähnlichkeit im physikalischen Verhalten beider Gase nach Ansicht der Verfasser auf die Verhältnisse keinen Einfluss haben dürfte.

sonst bisher nirgends ein negativer Wert für Δv gefunden wurde. Es scheint also ganz allgemein (unter gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur) beim Mischen zweier Gase Volumvergrösserung stattzufinden.

2. Abhängigkeit der Volumänderung Δv von der Natur der Mischung.

Betrachtet man die Grösse von Δv bei den verschiedenartigen Mischungen für ein bestimmtes Mischungsverhältnis, z. B. für 50%ige Gemische, so bemerkt man, dass Δv bei Mischungen aus Gasen mit stark verschiedenem physikalischem Verhalten (z. B. Kompressibilität unter gleichen Bedingungen) grösser als bei einander ähnlichen Gasen ist, wie man es auch erwarten konnte. Ein gutes Mass für die Verschiedenheit der Kompressibilität zweier Gase gibt die Differenz zwischen ihren kritischen Temperaturen, und mit Hilfe dieser lässt sich ein genaueres Bild vom Einfluss der Zusammensetzung einer Mischung auf die Grösse Δv gewinnen. Für 50%ige Mischungen geben die Tabellen folgende Werte an:

Tabelle VII.

Mischung	Absolute krit.	Temperatur	Differenz	Δv
$N_2O + N_2$	310	124	186	3·06
$CO_2 + N_2$	304	124	180	2·62
$N_2O + O_2$	310	154	156	3·03
$CO_2 + O_2$	304	154	150	2·41
$O_2 + N_2$	154	124	30	1·27
$N_2O + CO_2$	310	304	6	1·42

In der Regel ist also Δv um so kleiner, je ähnlicher die beiden die Mischung bildenden Gase einander sind. Zwei Ausnahmen bilden die Mischungen $CO_2 + N_2$ und $CO_2 + N_2O$. Das Δv von $CO_2 + N_2$ müsste zwischen 3·06 und 3·03 liegen, die Differenz zwischen diesem Werte und dem gefundenen, etwa 0·4, übersteigt bereits die Genauigkeit der Bestimmungen. Für $N_2O + CO_2$ müsste Δv kleiner sein als 1·27. Die Differenz zwischen diesem Werte und dem gefundenen ist zwar von der Grösse der Bestimmungsfehler, aber der Umstand, dass die meisten Werte von Δv für $N_2 + O_2$ kleiner gefunden wurden als für $N_2O + CO_2$ (vgl. die Zeichnung auf S. 671), spricht dafür, dass die Differenz doch reell ist. Man kann den Grund für diese Ausnahme vielleicht in den Eigenschaften der in beiden Mischungen vorhandenen Moleküle selbst suchen. Die im Vergleich zu den Molekülen N_2 und O_2 grösseren und in bezug auf ihren Bau stärker untereinander verschiedenen Moleküle CO_2 und N_2O mögen sich in höherem Grade gegenseitig stören als die kleinen und einander ähnlicheren N_2 und O_2.

Vergleicht man Mischungen miteinander, die eine Komponente gemeinsam haben, so wird die angeführte Regel vollkommen erfüllt (vgl. Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

Mischung	Absolute krit. Temperatur		Differenz	Δv
$N_2O + N_2$	310	124	186	3·06
$N_2O + O_2$	310	154	156	3·03
$N_2O + CO_2$	310	304	6	1·42
$CO_2 + N_2$	304	124	180	2·62
$CO_2 + O_2$	304	154	150	2·41
$CO_2 + N_2O$	304	310	6	1·42
$N_2 + N_2O$	124	310	186	3·06
$N_2 + CO_2$	124	304	180	2·62
$N_2 + O_2$	124	154	30	1·27
$O_2 + N_2O$	154	310	156	3·03
$O_2 + CO_2$	154	304	150	2·41
$O_2 + N_2$	154	124	30	1·27

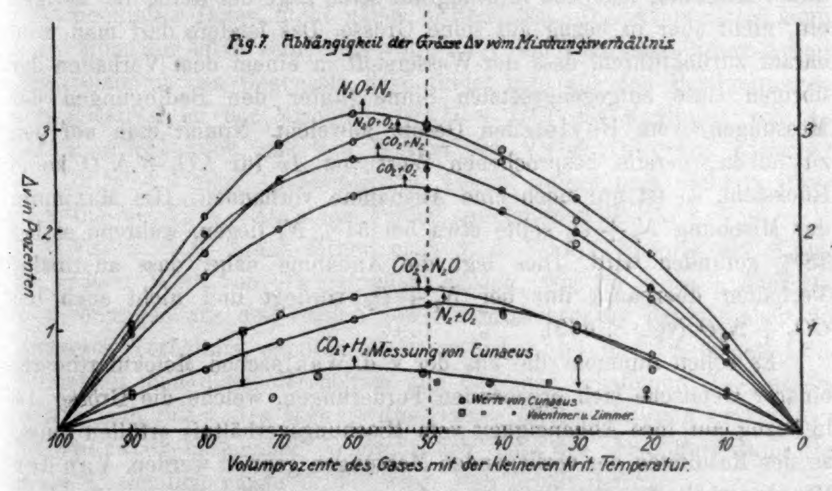
3. Abhängigkeit der Volumänderung vom Mischungsverhältnis.

Von Interesse ist es, wie Δv vom Mischungsverhältnis abhängt und ob seine Abhängigkeit für alle Mischungen dieselbe ist, besonders deshalb, weil sich aus ihr die Möglichkeit einer Prüfung der van der Waalsschen „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht“, in bezug auf einige Folgerungen ergibt. Nun wäre hierzu streng genommen nötig, dass das Mischungsverhältnis nicht, wie hier geschehen, nach der Grösse der miteinander gemischten Volumina beider Gase bestimmt wäre, sondern nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Moleküle. Die hierdurch entstehende Korrektur liesse sich leicht anbringen. Als Beispiel diene die Mischung $N_2O + N_2$. Aus den zur Zeit als genaueste geltenden Bestimmungen der Dichte unter Normalbedingungen[1]) dieser beiden Gase berechnen sich ihre Molekularvolumina V_1 und V_2 zu 31·802 und 32·019, wenn man dasjenige des Sauerstoffs gleich 32·000 setzt. In diesen Volumina sind je gleichviel Moleküle vorhanden. In 1 Vol. N_2O sind also ebensoviel Moleküle wie in 1·0068 Vol. N_2. Damit die in den Tabellen für N_2O und N_2 angegebenen Volumprozente die Verhältnisse der Molekülzahlen darstellen, würde man also die Volumina N_2, die zur Mischung gelangen, alle im Verhältnis 1·0068 grösser nehmen müssen. Die hieraus sich ergebende Änderung der Grösse von Δv ist aber so gering, dass sie

[1]) Für N_2O Leduc, Ann. d. Chim. [7] 15 (1898); für N_2 Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 346 (1895).

für die folgenden Erörterungen völlig ausser acht gelassen werden kann, zumal wenn man berücksichtigt, dass bei den Bedingungen, unter denen die Messung stattfand, 716 mm Druck und ca. 19·5°, das Verhältnis der Molekularvolumina sich dem Werte 1 noch etwas genähert hat. Da N_2O und N_2 sich untereinander am meisten von den hier in Betracht kommenden Gasen im Molekularvolumen unterscheiden, so kommt für die übrigen Mischungen eine entsprechende Korrektur noch weniger in Frage. Es können also im folgenden die Werte der Tabellen I. 4., II. 4. usw. verwendet werden.

Die Zahlen der Spalten 1 und 7 dieser Tabellen lassen bereits erkennen, dass Δv sich in unsymmetrischer Weise mit dem Mischungsverhältnis ändert. Am besten übersieht man aber die hier bestehenden Verhältnisse in graphischer Darstellung, wie sie die nächste Figur zeigt.



Die Kurven sind so aufgetragen, dass auf der linken Seite der Zeichnung das Gas mit der kleineren kritischen Temperatur im Überschuss ist. Die Asymmetrie der Kurven kommt besonders in der Lage des Maximums von Δv zum Ausdruck, das durch einen Pfeil ↑ bezeichnet ist. Im allgemeinen liegt das Maximum stets auf der Seite, auf welcher das Gas mit der kleineren kritischen Temperatur im Überschuss ist, und zwar um so mehr, je mehr sich die beiden Komponenten der Mischungen in ihrem physikalischen Verhalten unterscheiden, wie aus der folgenden Tabelle IX hervorgeht.

Für die Höhe der Maxima gilt danach das gleiche wie für die Werte von Δv für 50 %ige Mischungen. In die Zeichnung der Kurven und die Tabelle ist auch die Messung von Cunaeus an Mischungen

Tabelle IX.

Mischung	Differenz der krit. Temperatur	Maximum beträgt	Maximum liegt bei	Absolute kritische Temperatur von	
$CO_2 + H_2$	272	0·64 [1])	60 % H_2	CO_2 304	H_2 32
$N_2O + N_2$	186	3·175	58·7 % N_2	N_2O 310	N_2 124
$CO_2 + N_2$	180	2·73	56·7 „ N_2	CO_2 304	N_2 124
$N_2O + O_2$	156	3·00	54·0 „ O_2	N_2O 310	O_2 154
$CO_2 + O_2$	150	2·45	53·0 „ O_2	CO_2 304	O_2 154
$N_2 + O_2$	30	1·28	48·0 „ N_2	O_2 154	N_2 124
$CO_2 + N_2O$	6	1·425	51·3 „ CO_2	N_2O 310	CO_2 304

aus CO_2 und H_2 aufgenommen, die einzige, welche unter etwa gleichen Bedingungen ausgeführt worden ist und eine zur Zeichnung der Kurve ausreichende Zahl von Bestimmungen aufweist. Das Maximum von Δv dieser Mischung fügt sich in bezug auf seine Lage der Reihe der übrigen ein, nicht aber in bezug auf seine Grösse. Das letztere darf man wohl darauf zurückführen, dass der Wasserstoff in einem dem Verhalten der übrigen Gase entgegengesetzten Sinne (unter den Bedingungen der Messungen) vom Boyleschen Gesetz abweicht. Nimmt man auf den zu hohen, bereits besprochenen Wert von Δv für $CO_2 + N_2O$ keine Rücksicht, so ist nur noch eine Ausnahme vorhanden. Das Maximum der Mischung $N_2 + O_2$ sollte etwa bei 51 % N_2 liegen, während es bei 48 % gefunden wird. Dies legt die Annahme nahe, dass anormales Verhalten überhaupt nur bei $N_2 + O_2$ vorliegt und nicht auch bei $CO_2 + N_2O$ (vgl. S. 669).

Es sollen nunmehr die aus der v. d. Waalsschen Molekulartheorie binärer Gemische sich ergebenden Forderungen, welche die Grösse Δv in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis erfüllen muss, an den Resultaten der vorliegenden Messungen geprüft werden. Van der Waals erhält für den Wert von Δv aus seiner Theorie:

$$\Delta v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1.2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2b_{1.2})\right],$$

worin a_1 und a_2, b_1 und b_2 die Attraktionskonstanten bzw. die vierfachen Volumina der Moleküle der beiden Komponenten der Mischung bedeuten, $a_{1.2}$ die Attraktionskonstante der gegenseitigen Anziehung der beiden verschiedenen Molekülgattungen und $b_{1.2}$ eine b_1 oder b_2 entsprechende neue Konstante der Mischung. x ist die Zahl der Moleküle des einen, $1-x$ des anderen Gases in der Mischung, wenn die Gesamtzahl der Moleküle gleich 1 gesetzt wird. Der Ausdruck in der

[1]) Valentiner u. Zimmer (a. a. O.) haben 1 % als maximalen Wert gemessen, bei etwa 75 % H_2.

eckigen Klammer stellt also für eine bestimmte Temperatur eine Konstante dar, und somit folgt, dass der Maximalwert von Δv für $x = 1/2$ erreicht werden, ferner, dass die Kurve für Δv symmetrisch verlaufen muss. Beide Forderungen werden weder durch die hier mitgeteilten Messungen noch durch die erwähnten, bereits früher von anderer Seite angestellten erfüllt, soweit sie sich an ihnen prüfen lassen[1]). Am besten ist die Übereinstimmung noch bei den Mischungen $N_2 + O_2$ und $CO_2 + N_2O$, die überhaupt geringe Werte von Δv aufweisen. Van der Waals hat auf diese Differenzen selbst schon hingewiesen. Der Grund dafür ist, dass der obige Ausdruck für Δv, der mittels verschiedener vereinfachender Annahmen erhalten wurde, nur als Grenzwert für unendliche Verdünnung aufzufassen ist. Eine genauere Berechnung liefert einen Ausdruck, der Asymmetrie verlangt, sich aber mangels geeigneter experimenteller Daten nicht näher prüfen lässt. Die Asymmetrie kann nach ihm nur klein sein, was völlig mit den Befunden dieser Arbeit übereinstimmt. Im Gegensatz dazu findet man aus den Bestimmungen von Kuenen an der Mischung $CH_3Cl + HCl$ das Maximum von Δv bei $x = 3/4$. Auch aus den Werten von Valentiner und Zimmer scheint eine starke Asymmetrie zu folgen, sofern man nicht in ihrer Messung bei 25 % CO_2 einen Fehler annehmen will.

Für $x = 1/2$ muss ferner nach v. d. Waals' Theorie ein $4/3$ mal so grosser Wert von Δv gefunden werden, wie für $x = 1/4$ oder $3/4$. Berechnungen aus den Zahlen von Kuenen ergaben dafür[2]) aber ein grösseres Verhältnis, nämlich Werte zwischen 1·4 und 1·6 anstatt 1·33. Berechnet man dieses Verhältnis aus den hier erhaltenen Δv-Kurven, indem man mit x die Menge des Gases mit kleinerer kritischer Temperatur bezeichnet, so ergibt sich, dass die obige Forderung für $x = 3/4$ ziemlich genau erfüllt wird. Man erhält dafür:

Mischung:	$N_2O + N_2$,	$CO_2 + N_2$,	$N_2O + O_2$,	$CO_2 + O_2$,	$N_2 + O_2$,
$x = 3/4$:	1·22	1·21	1·35	1·35	1·64

Mischung:	$CO_2 + N_2O$,	$CO_2 + H_2$
$x = 3/4$:	1·4	1·33

hingegen sind die entsprechenden Werte für:

$x = 1/4$:	1·49	1·54	1·57	1·54	1·4	1·63	1·66

Sie liegen also zwischen 1·4 und 1·66, etwa ebenso wie die aus den Zahlen von Kuenen berechneten.

Die Berechnung der Brechung einer Mischung einmal unter der

[1]) v. d. Waals, Kontinuität usw. II. Teil.

[2]) Ebenda, S. 63.

Annahme, dass das Gesamtvolumen beim Mischen konstant bleibt und zweitens mit Rücksicht auf eine beim Mischen eintretende Volumänderung ergibt eine weitere zur Prüfung geeignete Beziehung. Für den ersten Fall erhält man, wenn das Volumen v ccm des einen Gases die Brechung B_1 ergibt und das gleiche Volumen des zweiten Gases B_2, für die Brechung einer Mischung aus $v(1-x)$ ccm des ersten und vx ccm des zweiten:

$$B_x = B_1(1-x) + B_2 x.$$

Ändert sich aber das Gesamtvolumen bei der Mischung um Δv, so wird die Brechung der Mischung:

$$B'_x = B_x \frac{v}{v + \Delta v}$$

werden. Setzt man:

$$B'_x = B_x + \Delta B_x,$$

so ergibt sich für $\frac{\Delta B_x}{B_x}$ der Wert $-\frac{\Delta v}{v + \Delta v}$ oder angenähert $-\frac{\Delta v}{v}$, und wenn man für Δv den Ausdruck:

$$\Delta v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1.2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2b_{1.2})\right]$$

einführt, so folgt:

$$\frac{\Delta B_x}{B_x} = -\frac{\Delta v}{v} = -\frac{x(1-x)}{v}\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{1.2}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2b_{1.2})\right]$$

und hieraus:

$$\frac{\Delta B_x}{B_x . x(1-x)} = \text{konst.}$$

v ist zwar für die verschiedenen Mischungen derselben Komponenten nicht völlig gleich, weicht aber doch stets nur sehr wenig von dem Mittelwert ab, der hier einzusetzen ist. Die Werte von $\frac{\Delta B_x}{B_x}$ kann man direkt aus Spalte 7 der Tabellen I. 4. bis VI. 4. (S. 664—667) entnehmen, die ja nichts anderes als diese Werte, mit 100 multipliziert, angeben. Bezeichnet x wieder die Menge des Gases mit der kleineren kritischen Temperatur, so erhält man folgende Tabelle für:

$$\frac{\Delta B_x}{B_x . x(1-x)} \cdot 100.$$

Abgesehen davon, dass natürlich die Asymmetrie der Kurven eine völlige Konstanz gar nicht erwarten lässt, zeigt sich auch Tendenz zur Bildung eines Maximums. Immerhin ist eine gewisse Konstanz nicht zu verkennen, zumal bei den sechs ersten Mischungen.

Tabelle X.

x	N_2O+N_2	CO_2+N_2	N_2O+O_2	CO_2+O_2	N_2+O_2	CO_2+N_2O	CO_2+H_2
0·9	11·9	11·4	10·7	10·9	3·8	4·2	2·2
0·8	13·4	12·3	11·1	9·6	3·8	5·3	2·3
0·7	13·6	11·9	12·0	9·6	4·2	5·6	2·6
0·6	13·2	11·3	12·0	9·8	4·6	5·6	2·7
0·5	12·2	10·5	12·1	9·6	5·1	5·7	2·4
0·4	11·7	10·0	11·3	9·2	5·0	4·9	2·2
0·3	11·1	9·5	10·1	9·0	5·1	4·9	2·0
0·2	11·2	9·1	9·0	8·3	4·9	4·0	1·9
0·1	10·8	9·0	9·4	8·0	4·1	4·6	1·8

Im allgemeinen scheint sich aus diesen Ergebnissen für van der Waals' Molekulartheorie binärer Gemische dasselbe zu ergeben, was auch für die Theorie der einfachen Stoffe gilt, nämlich, dass sie die Erscheinungen ihrer Art nach sehr gut zu erklären vermag, quantitativ aber nicht völlig ausreicht.

Es sei noch eine Beobachtung mitgeteilt, die gelegentlich der vorstehenden Messungen gemacht wurde, und die sich auf die Dispersion von Gasmischungen im Vergleich zu denen der Komponenten bezieht. Es wurde nämlich gefunden, dass die Dispersion der Mischungen in allen Fällen deutlich verschieden von der Summe der Dispersionen der Komponenten war. Während die Einstellung des Interferometers beispielsweise sowohl bei $100 - x\,CO_2$ als auch bei $x\,N_2$ deutlich war, erwiesen sich die Minima erster Ordnung im Falle der entsprechenden Mischung gefärbt. Besonders deutlich konnte die Erscheinung beobachtet werden, indem verschieden grosse Kölbchen unter gleichem Druck mit einer Mischung von etwa 59 % CO_2 und 41 % N_2 gefüllt und die Brechungen ihres Inhaltes gemessen wurden, wie es für reine Gase beschrieben worden ist. Bereits bei einer Brechung von 900 Tr. T. traten gefärbte Streifen auf. Die absoluten Mengen von CO_2 und N_2, die sich hierbei in der Kammer befinden, betragen nur etwa $^1/_2$, bzw. $^1/_5$ derjenigen, bei denen die Färbung der Streifen in den Kurven der reinen Gase auftritt. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass die miteinander gemischten Gasmoleküle doch nicht völlig indifferent gegeneinander sind, sondern einer gewissen, für gewöhnlich nicht erkennbaren gegenseitigen Beeinflussung unterliegen, für deren Nachweis die Lichtinterferenzen genügend empfindlich sind. Ein näheres Eingehen auf diese Erscheinung verhinderte der Ausbruch des Krieges. Die Empfindlichkeit des Haber-Löweschen Gasinterferometers scheint übrigens zur quantitativen Bestimmung dieser Unterschiede zwischen additiv

berechneter und wahrer Dispersion von Gasmischungen gross genug zu sein, wenn man es in der beschriebenen Weise verwendet.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine von kleinen Temperaturschwankungen im Versuchsraume unabhängige, sehr geringe Gasmengen benötigende optische Methode zur Messung der beim Mischen zweier Gase unter gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur auftretenden Volumänderung beschrieben.

2. Es wurde auf die Korrektionen hingewiesen, die bei dieser Methode an den Angaben des Haber-Löweschen Gasinterferometers anzubringen sind.

3. Es wurde die Art und Grösse der Volumänderung bestimmt und in Übereinstimmung mit den bisher veröffentlichten Messungen (von zwei nicht ganz zweifelsfreien abgesehen) bei allen Mischungen eine Volumzunahme gefunden. Untersucht wurden die Mischungen $N_2O + N_2$, $CO_2 + N_2$, $O_2 + N_2$, $CO_2 + N_2O$, $O_2 + N_2O$ und $O_2 + CO_2$.

4. Es wurden folgende Beziehungen zwischen der Volumänderung und der Natur der Mischung aufgefunden:

a) Die Volumänderung ist in der Regel um so beträchtlicher, je mehr sich die Komponenten einer Mischung in ihrem physikalischen Verhalten unterscheiden.

b) Die Volumzunahme ändert sich in unsymmetrischer Weise mit dem Mischungsverhältnis.

c) Das Maximum der Volumänderung tritt bei Überschuss des Gases mit der kleineren kritischen Temperatur ein.

d) Die maximale Volumänderung liegt um so näher beim Mischungsverhältnis 1 : 1, je ähnlicher sich die Komponenten einer Mischung sind.

5. Einige Folgerungen aus der Theorie binärer Gemische von van der Waals wurden an den Resultaten dieser Arbeit geprüft und qualitativ gut, quantitativ nicht völlig bestätigt gefunden.

6. Die Dispersion der Gasmischungen wurde merklich verschieden von der Summe der Dispersionen der Komponenten gefunden.

Jena, Mineralogisches Institut, Physikalisch-Chemisches Laboratorium,
August 1914.

Elementtabelle und Atomtabelle.

Von

Fritz Paneth.

(Eingegangen am 23. 2. 17.)

In den Begleitworten zur Atomgewichtstabelle für 1917 weist W. Ostwald darauf hin, dass „die in den letzten Jahren gemachten Entdeckungen über die Schwankungen der Atomgewichte bei den radioaktiven Elementen und ihren Verwandten eine grundsätzliche Überprüfung des Begriffs der Atomgewichte notwendig machen"[1]). Da eine Regelung dieser Angelegenheit durch die internationale Atomgewichtskommission in nächster Zeit wohl kaum zu erwarten steht, ist es vielleicht nicht unzweckmässig, inzwischen Änderungsvorschläge zur Diskussion zu stellen, und es sei darum gestattet anzugeben, welche Form die Atomgewichtstabelle erhalten würde, wenn man sich auf den vom Autor an anderer Stelle[2]) ausführlich begründeten Standpunkt stellt.

Es ist dort gezeigt worden, dass nach Entdeckung der Isotopie der Satz von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der chemischen Elemente nur dann aufrecht zu erhalten ist, wenn man die Definition des Begriffes Element so festlegt, dass es aus verschiedenen Arten von Atomen bestehen kann; dies ist gleichbedeutend mit der Aussage: Es gibt mehr Arten von Atomen als Elemente. Während bisher, d. h. vor Entdeckung der Isotopie, jede Atomgewichtstabelle zugleich eine Tabelle der chemischen Elemente war, ergibt sich demnach aus dem erwähnten Standpunkt die notwendige Folgerung, dass man künftig zwischen Atomtabellen und Elementtabellen unterscheiden muss.

Eine solche Aufspaltung der bisher einheitlichen Tabelle dürfte sich besonders auch deshalb empfehlen, weil dann die gegenwärtige Ansicht über den Aufbau der Elemente besser zum Ausdruck gebracht werden kann, als wenn wir von ihrem Atomgewicht und dessen Schwankungen reden. Wir wissen ja heute, dass die durch die Methoden der Atomgewichtsbestimmung gefundenen Zahlen — die wir

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 25 (1917).

[2]) Diese Zeitschr. **91**, 171 (1916). Anm. 2 auf S. 186 geht bereits kurz auf die vorliegende Frage ein.

mit Ostwald als „Verbindungsgewichte“ der Elemente bezeichnen wollen[1]) — in manchen Fällen von den Gewichten der einzelnen Atome durchaus verschieden sind. Ein Beispiel mag dies verdeutlichen. Beim gewöhnlichen Blei mit dem Verbindungsgewicht 207·2 spricht nichts gegen die Annahme, dass alle Atome das gleiche relative Gewicht besitzen; beim Uranblei (Verbindungsgewicht 206·0) können wir es sogar als sehr wahrscheinlich bezeichnen, dass Verbindungsgewicht und Atomgewicht zusammenfallen, denn bei den Radioelementen ist ein Gemischtsein aus Isotopen nicht anzunehmen, wenn sie sich in ihrer Strahlung einheitlich verhalten, und auch die Endprodukte der Reihen bestehen darum wohl nur aus einer Art von Atomen. Analog ist für reines Thorblei Atomgewicht und Verbindungsgewicht = 208 zu erwarten. Nun zeigt Blei aus Joachimsthaler Pechblende, in dem wir neben Uranblei auch gewöhnliches Blei vermuten, das Verbindungsgewicht 206·4, Blei aus einem Ceyloner Thorit, das Thorblei und etwas

---

[1]) Die Wahl des Wortes Verbindungsgewicht bedarf vielleicht einer näheren Begründung, da gegenwärtig darunter öfter der Zahlenwert des Äquivalentgewichtes als der des Atomgewichtes verstanden wird. Der Ausdruck stammt aus der Zeit der Reaktion gegen die Atomgewichte von Dalton und Berzelius und besass in den Augen seiner Vertreter (besonders L. Gmelin) den Vorzug, weniger hypothetisch zu sein. Doch liessen sich die Verbindungsgewichte ebensowenig wie die Wollastonschen Äquivalente auf rein experimentellem Wege eindeutig bestimmen und infolgedessen wurden die Bezeichnungen Äquivalent, Atomgewicht und Verbindungsgewicht nebeneinander für dieselben Begriffe gebraucht, bis durch das Auftreten von Laurent und Gerhardt die Termini Äquivalentgewicht, Atomgewicht und Molekulargewicht in ihrem klaren heutigen Sinn fixiert wurden. Ein Bedürfnis für den Ausdruck Verbindungsgewicht bestand nicht mehr, er blieb weiter ohne scharfe Definition und findet sich dementsprechend in der Folgezeit bei manchen Autoren gar nicht, während einzelne (z. B. V. v. Richter in seinem Lehrbuch der Anorganischen Chemie) ihn synonym mit Äquivalentgewicht, andere (z. B. Roscoe und Schorlemmer) synonym mit Atomgewicht gebrauchten. Dem letzteren Vorgang schloss sich, was die Übereinstimmung der Zahlenwerte betrifft, Ostwald an, als er einen „hypothesenfreien“ Ersatz für das Wort Atomgewicht suchte; er hat den Unterschied zwischen dem experimentell gefundenen Verbindungsgewicht und seiner Deutung als Atomgewicht stets betont, und es ist wichtig anzumerken, dass der tiefere Einblick in die Zusammensetzung der Materie, den wir der Radiumforschung verdanken, trotz der Bestätigung der Hauptzüge der Atomtheorie die Notwendigkeit einer solchen Unterscheidung von neuem erwiesen hat. Obwohl, wie oben auseinandergesetzt, die Gründe hierfür heute wesentlich andere sind, erscheint es darum angemessen, dem Ostwaldschen Sprachgebrauch zu folgen; um so mehr, als ein zweiter Ausdruck für Äquivalentgewicht vollständig entbehrlich ist, wenn man nicht allzu sehr den etymologischen Sinn von Äquivalenz im Auge behält und die Bezeichnung auch auf Gewichtsmengen ausdehnt, die sich miteinander verbinden.

Uranblei enthalten muss, das Verbindungsgewicht 207·8; im ersteren ist nach unseren heutigen Anschauungen kein einziges Bleiatom vom Gewicht 206·4, im letzteren keines vom Gewicht 207·8 vorhanden — wohl ein schlagender Beweis für den Unterschied von Atomgewicht und Verbindungsgewicht. — In den letzten Jahren war man gewohnt, unter dem Atomgewicht eines Elementes in erster Linie den experimentell ermittelten Wert zu verstehen; in diesem Sinne kann man davon sprechen, dass die Isotopie „Schwankungen" im Atomgewicht der Elemente aufgedeckt hat[1]). Korrekter aber wäre es wohl, nur von Schwankungen des Verbindungsgewichtes zu reden. Auch den Atomen eines „Mischelementes" kommt ja nur eine beschränkte Zahl konstanter Atomgewichtswerte zu, sein Verbindungsgewicht aber kann sich, da es sich bei unseren Analysen immer um eine ausserordentlich hohe Zahl von Atomen handelt, als arithmetisches Mittel dieser Atomgewichte zwischen den Grenzen des leichtesten und des schwersten Atoms stetig ändern, hierfür ist der Ausdruck „schwankend" daher ganz am Platze. Vom Atomgewicht eines Elementes sollte man eigentlich nur reden, wenn man weiss oder vermutet, dass ein „Reinelement" vorliegt; bei einem Mischelement sollte man nur vom „mittleren Atomgewicht" oder „Verbindungsgewicht" sprechen[2]).

Ein dritter Grund endlich, der die Aufstellung getrennter Tabellen für Elemente und Atome empfiehlt, liegt darin, dass hierdurch auch eine natürliche Scheidung zwischen experimentell gefundenen und nur indirekt errechneten Werten möglich wird. Die ersteren wären, dem empirischen Gepräge der Begriffe Element und Verbindungsgewicht entsprechend, in die Elementtabelle, die letzteren in die auf Grund weitergehender Hypothesen aufgestellte Atomtabelle einzusetzen. Die internationale Atomgewichtstabelle zeigt in Hinsicht darauf, ob auch theoretische Werte aufgenommen werden sollen, eine gewisse Unentschiedenheit, wie aus folgenden zwei Beispielen hervorgeht. Die Radiumemanation wurde im Jahre 1912 unter der Bezeichnung „Niton" eingeführt; der als ihr Atomgewicht mitgeteilte Wert besass von Anfang an einen Zwittercharakter, indem man zwar die Ausführung einer experimentellen Bestimmung als Vorbedingung für die Aufnahme in

---

[1]) Diese Ausdrucksweise ist auch in der oben zitierten Arbeit des Verfassers beibehalten, doch möchte er die hier entwickelte strengere jetzt vorziehen.

[2]) Z. B. wäre auf die Frage nach dem Atomgewicht des Bleis zu antworten: Gewöhnliches Blei hat das Atomgewicht 207·2, doch gibt es mehrere Arten von Blei mit verschiedenen Atomgewichten; das Verbindungsgewicht des Bleis kann daher schwanken.

die Tabelle ansah, aber nicht den hierbei tatsächlich gefundenen Wert (ungefähr 223), sondern den aus dem Atomgewicht des Radiums berechneten (226·4 — 4·0 = 222·4) einsetzte. Dieses Schwanken zwischen verschiedenen Prinzipien führte in seiner Folge dazu, dass für das Jahr 1916 auf Grund neuer Analysen zwar das Atomgewicht des Radiums in 226·0 korrigiert wurde, „Niton“ aber weiter als 222·4 geführt wird, was nun weder experimentell noch theoretisch begründet ist. Wenn man die Radiumemanation erwähnen will, so muss man den Wert *Ra* — *He* = 222·0 (oder bloss 222, s. w. u.) angeben; warum bleibt aber dann z. B. die ebenso sichere Zahl für Polonium *RaG* + *He* = 210·0 unberücksichtigt? — Ebenso schwer ist bei der jetzigen Fassung der Tabelle die Entscheidung einer anderen Frage: für das Jahr 1916 gab die Kommission für Blei nur den Wert 207·2 an, fügte aber die Bemerkung hinzu, dass „das Radiumblei ein veränderliches Atomgewicht besitzt und dass das einheitliche bestimmte Metall noch erst isoliert werden muss“. Die Kommission schien also geneigt, es nach der Isolierung in die Tabelle aufzunehmen; welches Kriterium soll aber für die gelungene Isolierung gelten? Es ist kaum ein anderes denkbar, als Übereinstimmung mit der Theorie. Warum aber wird dann nicht gleich der theoretische Wert anerkannt? Bei unserem Vorschlag, experimentelle und theoretische Werte verschiedenen Tabellen zuzuweisen, verschwinden diese Schwierigkeiten.

Eine Tabelle der Elemente und ihrer Verbindungsgewichte würde nach dem Gesagten in allen praktischen Zwecken die bisherige Atomgewichtstabelle vollständig vertreten; sie würde sich nur dadurch von ihr unterscheiden, dass die Edelgase, die keine Verbindungen bilden, hier nicht aufgenommen und bei Blei und Thorium die experimentell festgestellten Schwankungen ihrer Verbindungsgewichte in irgendeiner Form zum Ausdruck gebracht wären. Sie hätte nur empirisch ermittelte Werte zu berücksichtigen und auf die Frage der verschiedenen Atomarten eines Elementes gar nicht einzugehen[1]).

Wenn man auch unsere gegenwärtigen Ansichten über die einzelnen Atome übersichtlich zusammenstellen will, so muss das in einer eigenen Atomgewichtstabelle geschehen. Diese würde keine schwankenden Werte, sondern lauter Konstanten enthalten; sie würde wesentlich mehr Glieder umfassen als die Elementtabelle und darunter auch

[1]) Nebenbei sei bemerkt, dass auch bei allen Darstellungen des periodischen Systems nur das Verhältnis der Elemente zueinander zum Ausdruck gebracht werden soll; verschiedene Versuche, auch Isotope unterzubringen, scheinen uns dem chemischen Sinn und Zweck des Systems nicht zu entsprechen.

zahlreiche, die nicht direkt bestimmt, sondern errechnet worden sind. Die Sicherheit unserer Kenntnis vom Gewicht der Atome ist auf Grund der Überlegungen der Zerfallstheorie bei allen Gliedern der Uran-Radium- und der Thoriumreihe genügend hoch, obwohl nur bei Uran, Thor, Thor-Ionium, Radium und verschiedenen Bleiarten direkte Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt werden konnten; Actinium und seine Abkömmlinge dagegen könnten mangels zuverlässiger Atomgewichtsbestimmungen noch nicht aufgenommen werden.

Wir geben nachstehend in der üblichen alphabetischen Reihenfolge der Symbole eine Tabelle der Verbindungsgewichte der Elemente und eine Atomgewichtstabelle, die nach den hier skizzierten Grundsätzen zusammengestellt sind. Bezüglich der Auswahl für die Elementtabelle kann kaum eine Meinungsverschiedenheit bestehen; erwähnt sei, dass in manchen Lehrbüchern auch den Edelgasen ein Verbindungsgewicht zuerkannt wird; uns scheint es indessen konsequenter, die Aufstellung einer eigenen Atomtabelle zugleich dazu zu verwenden, die Edelgase dorthin zu verweisen, was um so leichter geschehen kann, als ihre Wichtigkeit für den praktischen Chemiker nur gering ist. — Bei den Atomgewichten könnte eine sehr strenge Auffassung fordern, nur jene anzuführen, bei denen wir sicher sein können, ein Reinelement, nicht ein Gemisch von Isotopen, analysiert zu haben; dadurch würde die Tabelle auf die radioaktiven Substanzen und ihre Endprodukte und auf jene inaktiven Elemente beschränkt, die mittels der Methode der positiven Strahlen untersucht und als einheitlich befunden worden sind. Um aber die Folgerungen der Isotopenlehre nicht unnötig radikal durchzuführen, halten wir es für zweckmässiger, in allen jenen Fällen, wo die Gleichsetzung des hypothetischen Atomgewichts mit dem Verbindungsgewicht die einfachste Annahme ist, den betreffenden Zahlenwert in die Tabelle aufzunehmen. Dies trifft zunächst einmal bei sämtlichen Elementen zu, bei denen Schwankungen ihrer Verbindungsgewichte noch nicht beobachtet worden sind. Aber auch bei den Elementen, bei denen bisher eine solche Feststellung gelungen ist, dürfen wir bestimmte Atomgewichtswerte als die wahrscheinlichsten ansehen; beim Blei sowohl wie beim Thorium ist der normale Wert des Verbindungsgewichts so überwiegend häufig, dass sehr viel dafür spricht, darin die Äusserung einer eigenen Atomart zu erblicken, während andererseits für die Abweichungen bei Material, das aus Uran- oder Thor-haltigen Gesteinen stammt, die Radiochemie in den feststehenden Atomgewichten von Radium *G*, Thorium *D* und Ionium eine überzeugende Erklärung gibt. Nur wenn wir einmal bei einem Element

Schwankungen des Verbindungsgewichts finden sollten, ohne dass einzelne Werte sichtlich bevorzugt oder auf theoretischem Wege als die wahrscheinlichsten Atomgewichte zu erschliessen sind, dann müsste dieses Element so lange aus der Tabelle fortbleiben, als wir nichts über seine Atomarten aussagen können. Aus der Elementtabelle aber würde es selbstverständlich deswegen nicht verschwinden; hier sind niemals so spezielle Überlegungen anzustellen, und gerade in der Ausschaltung aller einem so neuen Gebiet notwendig anhaftenden Unsicherheiten aus der für den praktischen Gebrauch bestimmten Elementtabelle möchten wir einen Hauptvorteil der vorgeschlagenen Tabellentrennung sehen.

Verbindungsgewichte der Elemente.

Ag	Silber	107·88	*Na*	Natrium	23·00
Al	Aluminium	27·1	*Nb*	Niobium	93·5
As	Arsen	74·96	*Nd*	Neodym	144·3
Au	Gold	197·2	*Ni*	Nickel	58·68
B	Bor	11·0	*O*	Sauerstoff	16·00
Ba	Barium	137·37	*Os*	Osmium	190·9
Be	Beryllium	9·1	*P*	Phosphor	31·04
Bi	Wismut	208·0	***Pb***	Blei; normal	207·20
Br	Brom	79·92		Schwankungen bis	206·0
C	Kohlenstoff	12·005		und bis	207·8
Ca	Calcium	40·07	*Pd*	Palladium	106·7
Cd	Cadmium	112·40	*Pr*	Praseodym	140·9
Ce	Cerium	140·25	*Pt*	Platin	195·2
Cl	Chlor	35·46	*Ra*	Radium	226·0
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·45
Cr	Chrom	52·0	*Rh*	Rhodium	102·9
Cs	Caesium	132·81	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cu	Kupfer	63·57	*S*	Schwefel	32·06
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	120·2
Er	Erbium	167·7	*Sc*	Scandium	44·1
Eu	Europium	152·0	*Se*	Selen	79·2
F	Fluor	19·0	*Si*	Silicium	28·3
Fe	Eisen	55·84	*Sm*	Samarium	150·4
Ga	Gallium	69·9	*Sn*	Zinn	118·7
Gd	Gadolinium	157·3	*Sr*	Strontium	87·63
Ge	Germanium	72·5	*Ta*	Tantal	181·5
H	Wasserstoff	1·008	*Tb*	Terbium	159·2
Hg	Quecksilber	200·6	*Te*	Tellur	127·5
Ho	Holmium	163·5	***Th***	Thor; normal	232·1
In	Indium	114·8		Schwankungen bis	231·5
Ir	Iridium	193·1	*Ti*	Titan	48·1
J	Jod	126·92	*Tl*	Thallium	204·0
K	Kalium	39·10	*Tu*	Thulium	168·5
La	Lanthan	139·0	*U*	Uran	238·2
Li	Lithium	6·94	*V*	Vanadium	51·0
Lu	Lutetium	175·00	*W*	Wolfram	184·0
Mg	Magnesium	24·32	*Y*	Yttrium	88·7
Mn	Mangan	54·93	*Yb*	Ytterbium	173·5
Mo	Molybdän	96·0	*Zn*	Ziak	65·37
N	Stickstoff	14·01	*Zr*	Zirkonium	90·6

Atomgewichte.

Ag	Silber	107·88	*Pb*	Gewöhnliches Blei	207·20
Al	Aluminium	27·1	*Pd*	Palladium	106·7
Ar	Argon	39·88	*Pr*	Praseodym	140·9
As	Arsen	74·96	*Pt*	Platin	195·2
Au	Gold	197·2	*Ra*	Radium	226·0
B	Bor	11·0	*Ra A*	„ A	218
Ba	Barium	137·37	*Ra B*	„ B	214
Be	Beryllium	9·1	*Ra C*	„ C	214
Bi	Wismut	208·0	*Ra C′*	„ C′	214
Cr	Brom	79·92	*Ra C″*	„ C″	210
B	Kohlenstoff	12·005	*Ra D*	„ D	210
Ca	Calcium	40·07	*Ra E*	„ E	210
Cd	Cadmium	112·40	*Ra Em*	„ Emanation	222
Ce	Cerium	140·25	*Ra F*	„ F (Polonium)	210
Cl	Chlor	35·46	*Ra G*	„ G	206
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·45
Cr	Chrom	52·0	*Rd Th*	Radiothor	228
Cs	Caesium	132·81	*Rh*	Rhodium	102·9
Cu	Kupfer	63·57	*Ru*	Ruthenium	101·7
Dy	Dysprosium	162·5	*S*	Schwefel	32·06
Er	Erbium	167·7	*Sb*	Antimon	120·2
Eu	Europium	152·0	*Sc*	Scandium	44·1
F	Fluor	19·0	*Se*	Selen	79·2
Fe	Eisen	55·84	*Si*	Silicium	28·3
Ga	Gallium	69·9	*Sm*	Samarium	150·4
Gd	Gadolinium	157·3	*Sn*	Zinn	118·7
Ge	Germanium	72·5	*Sr*	Strontium	87·63
H	Wasserstoff	1·008	*Ta*	Tantal	181·5
He	Helium	4·00	*Tb*	Terbium	159·2
Hg	Quecksilber	200·6	*Te*	Tellur	127·5
Ho	Holmium	163·5	*Th*	Gewöhnliches Thor	232·1
In	Indium	114·8	*Th A*	Thorium A	216
Io	Ionium	230	*Th B*	„ B	212
Ir	Iridium	193·1	*Th C*	„ C	212
J	Jod	126·92	*Th C′*	„ C′	212
K	Kalium	39·10	*Th C″*	„ C″	208
Kr	Krypton	82·92	*Th D*	„ D	208
La	Lanthan	139·0	*Th Em*	„ Emanation	220
Li	Lithium	6·94	*Th X*	„ X	224
Lu	Lutetium	175·00	*Ti*	Titan	48·1
Mg	Magnesium	24·32	*Tl*	Thallium	204·0
Mn	Mangan	54·93	*Tu*	Thulium	168·5
Mo	Molybdän	96·0	*U I*	Uran I	238·2
M Th 1	Mesothor 1	228	*U II*	„ II	234
M Th 2	Mesothor 2	228	*U* X_1	„ X_1	234
N	Stickstoff	14·01	*U* X_2	„ X_2 (Brevium)	234
Na	Natrium	23·00	*U Y*	„ Y	234
Nb	Niobium	93·5	*V*	Vanadium	51·0
Nd	Neodym	144·3	*W*	Wolfram	184·0
Ne	Neon	20·2	*X*	Xenon	130·2
Ni	Nickel	58·68	*Y*	Yttrium	88·7
O	Sauerstoff	16·00	*Yb*	Ytterbium	173·5
Os	Osmium	190·9	*Zn*	Zink	65·37
P	Phosphor	31·04	*Zr*	Zirkonium	90·6

Betreffs der Symbole der Radioelemente ist noch keine Vereinbarung getroffen worden; die hier verwendeten (z. B. *RaF* statt *Po*

für Polonium) empfehlen sich der alphabetischen Kontinuität wegen; in der Bezeichnung der *C*-Produkte sind wir dem Vorschlag von Meyer und Schweidler[1]) gefolgt. Bei den Atomgewichten der Folgeprodukte von *U*, *Ra* und *Th* ist eine exakte Berechnung der Dezimale nicht möglich, wie die geringe Unstimmigkeit zwischen der Differenz $U - Ra = 12{\cdot}2$ und dem berechneten Wert $3 \,.\, 4{\cdot}0 = 12{\cdot}0$ beweist; um jede willkürliche Entscheidung zu vermeiden, wurden sie daher nur mit ganzen Stellen eingesetzt. Da die Unbestimmtheit nicht mehr als 1 bis 2 Einheiten der ersten Dezimale beträgt, könnte man freilich nach dem bei den anderen Atomgewichten geltenden Prinzip auch die Anführung einer unsicheren Dezimale rechtfertigen und dadurch deutlich machen, dass diese Atomgewichte mit nicht geringerer Genauigkeit bekannt sind, als die Mehrzahl der übrigen. Die Zahlenwerte der Verbindungsgewichte sind der internationalen Tabelle entnommen, nur bei Thor wurde wegen des Zusammenhanges mit den anderen von Hönigschmid an Radioelementen ausgeführten Bestimmungen der von diesem angegebene Wert gewählt[2]). — Von der Besprechung weiterer Einzelheiten, die aus den Tabellen unmittelbar ersichtlich sind, kann wohl abgesehen werden; zur Erleichterung des Vergleichens sind die unterscheidenden Stellen fett gedruckt.

Zusammenfassung.

Es wird aus drei Gründen — weil es mehr Atomarten gibt als Elemente, weil das Verbindungsgewicht eines Elements in gewissen Fällen mit dem Gewicht seiner Atome nicht zusammenfällt, und weil für zahlreiche gut gesicherte Atomgewichte keine experimentelle Bestätigung gegeben werden kann — der Vorschlag gemacht, für die experimentell ermittelten Verbindungsgewichte eine Elementtabelle, für die theoretischen Atomgewichte eine Atomtabelle aufzustellen.

---

[1]) St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1916, S. 16.

[2]) O. Hönigschmid, Monatsh. f. Chemie **37**, 305 (1916).

Über die grössten Schwankungen bei Blei vgl. ebenda **36**, 355 (1915); Proc. Amer. Acad. Sc. **2**, 505 (1916) und Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 161 (1917); bei Thorium Monatsh. f. Chemie **37**, 335 (1916).

Wien, Institut für Radiumforschung.

Periode, Atommasse und elektrische Ladung der Radioelemente.

Von

Emil Kohlweiler-Stuttgart.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 17.)

1. Regelmässigkeiten betreffend die Perioden der Radioelemente derselben Zerfallsreihe.

Herrn Fajans ist es bekanntlich gelungen, eine gesetzmässige Beziehung zwischen Atomgewicht und mittlerer Lebensdauer der Glieder einer Plejade aufzufinden. Diese Fajanssche Regel, die fast ausnahmslose Gültigkeit besitzt, besagt, dass die α-Strahlen emittierenden Elemente ein und derselben Plejade eine um so grössere Periode besitzen, je grösser ihr Atomgewicht ist, während bei den Isotopen mit β-Strahlung die Perioden mit abnehmenden Atommassen wachsen.

Eine ähnliche, sehr weitgehende Regelmässigkeit herrscht nun auch innerhalb jeder der drei Zerfallsreihen, und zwar macht sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Atommasse, Valenz und Stabilität der einzelnen Deszendenten mit gleicher Strahlung bemerkbar, welche Behauptung ich im folgenden an Hand des Materials der Tabellen 1—7 zu belegen versuchen werde.

Am deutlichsten zeigt sich der erwähnte Zusammenhang bei den α-Strahlen emittierenden Radioelementen. In bezug auf diese gilt, dass in jeder Zerfallsreihe mit dem Atomgewicht auch die mittlere Lebensdauer der geradwertigen α-Strahler abnimmt. Tabelle 1, die als Beleg hierfür dienen möge, enthält sämtliche geradwertigen Deszendenten der Uranium-, Thorium- und Aktinium-Reihe in ihrer Zerfallsordnung mit beigesetzter Valenz (Gruppe im periodischen System), Atommasse und mittlerer Lebensdauer. Eine merkliche Ausnahme von der obigen Regel macht nur das Radium *F*, das auch der von Herrn Fajans entdeckten Regelmässigkeit nicht folgt. Eine kleinere Unstimmigkeit zeigt sich ausserdem bei Aktinium C_1, das unter Emission von

β-Teilchen aus dem dual zerfallenden Aktinium C entsteht. Doch dürfte diese letztere Ausnahme nicht so schwerwiegend sein, da es sich bei den Perioden von Aktinium C_1 und dem vorausgehenden Aktinium A um sehr kleine Grössen handelt, bei deren Ermittlung leicht ein geringer Fehler mit unterlaufen sein konnte. Im übrigen zeigt Tabelle 1 evident, dass innerhalb jeder der drei Zerfallsreihen die Änderung von Atommasse und Stabilität der geradwertigen α-Strahler gleichsinnig erfolgt.

Da in jeder Zerfallsreihe sämtliche α-Strahler mit Ausnahme des α-Strahlen aussendenden Teiles der dual zerfallenden C-Glieder geradwertig sind, kann die erwähnte Regelmässigkeit zwischen Atommasse und Periode statt auf die geradwertigen α-Strahlen emittierenden Deszendenten auch auf die α-Strahler mit einfacher Transformation beschränkt werden.

Tabelle 1.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht (abgerundet)	Mittlere Lebensdauer
Uran 1	VI	238	8000000000 Jahre
Uran 2	VI	234	3000000 „
Ionium	IV	230	300000 „
Radium	II	226	2500 „
Emanation	0	222	5·57 Tage
Radium A	VI	218	4·3 Minuten
Radium C_1	VI	214	10^{-6} Sekunden
Radium F	VI	210	202 Tage
Thor	IV	232	20000000000 Jahre
Radiothor	IV	228	2·9 „
Thor X	II	224	5·35 Tage
Emanation	0	220	76 Sekunden
Thor A	VI	216	0·203 „
Thor C_1	VI	212	10^{-11} „
Radioaktinium	IV	226 (?)	28·1 Tage
Aktinium X	II	222	15 „
Emanation	0	218	5·6 Sekunden
Aktinium A	VI	214	0·0029 „
Aktinium C_1	VI	210	0·008 „

Atome, die bei ungerader Wertigkeit eine α-Strahlung aufweisen, besitzen also nur die C-Glieder der Gruppe V des periodischen Systems. Da nun die Produkte der β-Strahlen sendenden Atome der C-Glieder wieder α-Partikelchen emittieren, haben wir in jeder Zerfallsreihe zwei α-Strahler mit gleicher Atommasse aber verschiedenem Elektronengehalt (verschiedener Wertigkeit). Dabei haben in allen drei

Fällen die Deszendenten mit der kleineren Valenz, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die α-Strahler mit ungerader Wertigkeit, die grössere Periode. Die ausnahmslose Gültigkeit dieser Regel, die auch ein Ausdruck der grossen Analogie zwischen den drei Zerfallsreihen ist, wird aus Tabelle 2 ersichtlich, und darf meines Ermessens nach deshalb um so höher eingeschätzt werden, als in der Aktiniumreihe Haupt- und Nebenreihe des dualen Zerfalls im Vergleich mit der Uran- und Thorreihe vertauscht erscheinen: Während Aktinium C hauptsächlich unter Emission von α-Strahlen zerfällt, bildet sich sowohl in der Thor- als auch in der Uranreihe die Hauptreihe unter Aussendung von β-Teilchen.

Jedoch nicht nur im Vergleich mit den geradwertigen C_1-Gliedern (Gruppe VI), sondern auch im Vergleich mit den ebenfalls geradwertigen A-Gliedern (ebenfalls Gruppe VI) zeigen die ungeradwertigen „C-α-Strahler" (Gruppe V) längere Perioden, was aus Tabelle 3 hervorgeht.

Mit C_α ist im folgenden die unter Emission von α-Strahlen erfolgende Umwandlung der C-Glieder bezeichnet; die „C-Atome" mit β-Strahlung seien C_β benannt.

Tabelle 2.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Radium C_α	V	214	65 Tage
Radium C_1	VI	214	10^{-6} Sekunden
Thor C_α	V	212	3·78 Stunden
Thor C_1	VI	212	10^{-11} Sekunden
Aktinium C_α	V	210	3·1 Minuten
Aktinium C_1	VI	210	0·008 Sekunden

Tabelle 3.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Radium C_α	V	214	65 Tage
Radium A	VI	218	4·3 Minuten
Thor C_α	V	212	3·78 Stunden
Thor A	VI	216	0·203 Sekunden
Aktinium C_α	V	210	3·1 Minuten
Aktinium A	VI	214	0·0029 Sekunden

Fassen wir das bisher Gefundene zusammen, so lässt sich sagen, dass in jeder Zerfallsreihe die α-Strahler, die bei gerader Valenz die grösste Atommasse besitzen, auch die grösste Periode zeigen

(Tabelle 1), während von den α-Strahlern, deren Wertigkeiten unmittelbar aufeinander folgen, derjenige die grössere Periode aufweist, der die kleinere Valenz hat, gleichgültig, ob die Atommassen gleich (Tabelle 2) oder verschieden (Tabelle 3) sind.

Bei α-Strahlern, deren Wertigkeit um eine Einheit differiert, besitzt also das Element mit der kleineren Valenz die grössere Periode. Genau ebenso verhält es sich bei den Gliedern mit β-Strahlung: Von zwei direkt aufeinander folgenden „β-Strahlentransformationen" vollzieht sich die erste und mithin die, deren Glied die kleinere Valenz besitzt, langsamer als die andere, hat also eine grössere Periode. Tabelle 4, die das diesbezügliche Belegmaterial enthält, zeigt, dass von dieser Regelmässigkeit nur Aktinium *C* eine Ausnahme macht. Da dies aber die einzige Unstimmigkeit ist, dürfte die angeführte Beziehung zwischen Valenz und Periode zweier unmittelbar aufeinander folgenden β-Strahler mehr als blosser Zufall sein, zumal die Daten des Aktinium *C* nur berechnete sind, und auch infolge des komplizierten, die genaue Beobachtung sehr erschwerenden, dualen Zerfalles dieses Gliedes keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit und Gültigkeit haben.

Tabelle 4.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Uran X_1	IV	234	35·5 Tage
Uran X_2	V	234	1·6 Minuten
Radium *B*	IV	214	38·5 Minuten
Radium C_β	V	214	28·1 Minuten
Radium *D*	IV	210	24 Jahre
Radium *E*	V	210	7·25 Tage
Mesothor 1	II	228	7·9 Jahre
Mesothor 2	III	228	8·9 Stunden
Thor *B*	IV	212	15·3 Stunden
Thor C_β	V	212	121·5 Minuten
Aktinium *B*	IV	210	52·1 Minuten
Aktinium C_β	V	210	30 Stunden

β-Strahler mit gleichem Atomgewicht besitzen demnach bei höherer Valenz kleinere Perioden. Es zeigen aber auch die β-Strahler mit verschiedenen Atommassen einen gewissen Zusammenhang, derart, dass sowohl die geradwertigen β-Strahler als auch die β-Strahlen emittierenden Glieder mit ungerader Valenz je unter sich und in derselben Zerfallsreihe bei höherem Atomgewicht grössere Pe-

rioden besitzen. Tabelle 5 bestätigt dies für die geradwertigen, Tabelle 6 für die ungeradwertigen β-Strahler. Von den ersteren macht nur Radium D eine Ausnahme von der Regel, während im Fall der β-Strahler mit ungerader Valenz die Uranreihe diese Regelmässigkeit nicht befolgt. Diese Ausnahmen sind jedoch nur scheinbare Ausnahmen, die eine kleine Einschränkung der obigen Regel erfordern, und auf die Kollision dieser mit der Fajansschen Regel zurückzuführen sind. Folgen nämlich isotope β-Strahler aufeinander, so nimmt die Periode mit abnehmendem Atomgewicht nicht ebenfalls ab, sondern zu, gemäss der von Herrn Fajans aufgestellten Regel. Die von mir aufgefundene Regelmässigkeit gilt somit nur für nichtisotope β-Strahler, und unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes bildet nur Uran X_2 eine Ausnahme. (Vgl. hiermit jedoch folgenden Abschnitt.)

Tabelle 5.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Uran X_1	IV	234	35·5 Tage
Radium B	IV	214	38·5 Minuten
Radium D	IV	210	24 Jahre
Mesothor 1	II	228	7·9 Jahre
Thor B	IV	212	15·3 Stunden

Tabelle 6.

Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Mesothor 2	III	228	8·9 Stunden
Thor C_β	V	212	2·02 „
Thor D	III	208	4·5 Minuten
Aktinium	III	226	30 Jahre
Aktinium C_β	V	210	30 Stunden
Aktinium D	III	206	7·4 Minuten
Uran X_2	V	234	1·6 Minuten
Radium C_β	V	214	28·1 „
Radium C_2	III	210	1·9 „
Uran X_2	V	234	1·6 Minuten
Radium C_β	V	214	28·1 „
Radium E	V	210	7·25 Tage

In bezug auf die chemischen Analogone — Elemente mit derselben Valenz; Elemente, die zwar nicht derselben Plejade, aber derselben Gruppe angehören — in bezug auf diese gleichwertigen Elemente kann

noch erwähnt werden, dass sie sich einigermassen ebenso verhalten wie die gleichwertigen Elemente derselben Plejade, wie die chemischen Isotope. Bei den α-Strahlen emittierenden Elementen stimmt diese Regel sehr gut: Die Elemente mit dem höheren Atomgewicht haben auch die grössere Lebensdauer. Aber leider bieten die Zerfallsreihen nur ein Beispiel als Beleg hierfür, da nur Gruppe VI des periodischen Systems sowohl in dessen letzter als auch in dessen vorletzter Reihe α-Strahler aufweist. Bei den β-Strahlern scheint es zunächst, als ob nur die Glieder der Gruppe V der Regel für isotope β-Strahler folgen würden: Das Element der letzten Reihe des periodischen Systems, Uran X_2, hat bei höherem Atomgewicht eine kürzere Periode als die Analogone der vorletzten Reihe, Aktinium C, Radium E usw. Betrachtet man jedoch sämtliche Isotope mit β-Strahlung, also jede Plejade, als ein Ganzes, so gilt allgemein, dass die Plejade, die von zwei analogen (derselben Gruppe angehörigen) Plejaden den niedereren Atomgewichtsdurchschnitt hat, das Glied mit der grössten Periode besitzt. Dagegen können Isotope dieses Elementes mit der grössten Periode kleinere Perioden besitzen als Vertreter der analogen Plejade mit dem höheren Atomgewicht. So hat Radium D (Glied der Plejade der Gruppe IV in der vorletzten Reihe des periodischen Systems) bei kleinerem Atomgewicht eine grössere mittlere Lebensdauer als das analoge Uran X_1; aber das Isotop des Radium D, Radium B, besitzt eine kleinere Periode als der analoge β-Strahler Uran X_1 mit seinem höheren Atomgewicht. Die gleiche Regel, die also für chemisch isotope Elemente gilt, gilt somit auch für chemisch analoge Elemente, mit der Einschränkung, dass zwar nicht alle β-Strahler einer Plejade bei niedereren Atomgewichten auch grössere Perioden besitzen als die β-Strahler der analogen Plejade (als das analoge Element) mit ihren höheren Atomgewichten, dass dagegen das Element mit der grössten Lebensdauer stets der Plejade angehört, deren Isotope die niedereren Atomgewichte haben. In Tabelle 7 sind Beispiele für diese Tatsache angeführt. Die Perioden der stabilen Glieder der in Betracht kommenden Gruppen sind als unendlich angenommen; die in Klammern gesetzten Werte gelten für den Fall, dass diese Elemente nur scheinbar stabil und inaktiv sein, in Wirklichkeit aber sehr langsam zerfallen sollten. Strahlenlose Elemente sind (wie auch bei der Fajansschen Regel) den β-Strahlern zuzurechnen.

Sehr beachtenswert ist ferner die Tatsache, dass die drei Zerfallsreihen in bezug auf die Verhältnisse der Perioden ihrer Deszendenten drei sehr gut korrespondierende Reihen bilden. Ein Vergleich der Ta-

Tabelle 7.

Radioelemente	Gruppe im period. System		Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer
Uran 1	VI	letzte Reihe	238	8000000000 Jahre
Uran 2	VI		234	3000000 Jahre
Radium *F*	VI	vorletzte Reihe	210	202 Tage
Radium *A*	VI		218	4·3 Minuten
Radium C_1	VI		214	10^{-6} Sekunden
Thor *A*	VI		216	0·203 „
Thor C_1	VI		212	10^{-11} „
Aktinium *A*	VI		214	0·0029 „
Aktinium C_1	VI		210	0·003 „
Uran X_2	V	letzte Reihe	234	1·6 Minuten
Aktinium C_β	V	vorletzte Reihe	210	30 Stunden
Thor C_β	V		212	121·5 Minuten
Radium C_β	V		214	28·1 „
Radium *E*	V		210	7·25 Tage
Uran X_1	IV	letzte Reihe	234	35·5 Tage
Radium *B*	IV	vorletzte Reihe	214	38·5 Minuten
Radium *D*	IV		210	24 Jahre
Thor *E*	IV		208	∞ ($^1/_4 \cdot 10^8$ Jahre)
Radium *G*	IV		206	∞ ($^1/_4 \cdot 10^9$ Jahre)
Aktinium	III	letzte Reihe	226	30 Jahre
Mesothor 2	III		228	8·9 Stunden
Radium C_2	III	vorletzte Reihe	210	1·9 Minuten
Thor *D*	III		208	4·5 „
Aktinium *D*	III		206	7·4 „
Thallium	III		204	∞

bellen 8, 9 und 10, die die Radioelemente jeder Zerfallsreihe in ihrer Zerfallsordnung nebst Wertigkeit (Gruppe im periodischen System), Atommasse, Periode und Verhältnis der Perioden zweier aufeinander folgenden Glieder in abgerundeten Zahlen enthalten, zeigt dies evident. Die in den genannten Tabellen in eckigen Klammern gesetzten Verhältnisse ergeben sich, wenn bei den *C*-Gliedern die ebenfalls in eckigen Klammern stehenden Perioden der β- bzw. der α-Strahlentransformation berücksichtigt werden, statt der Periode der dual zerfallenden *C*-Glieder. Die in runde Klammern gesetzten Werte sind die ungefähren Perioden der betreffenden Radioelemente, falls diese eine Aktivität besitzen sollten, deren Intensität sich als zu schwach unseren Beobachtungs- und Nachweismethoden entzöge.

Zunächst zeigen die Tabellen 8 bis 10 wie auch sämtliche vorhergehenden Tabellen 1 bis 7, dass die Änderung der Atomgewichte (die

Tabelle 8.

	Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer	Verhältnis der mittl. Lebensdauern (abgerundet)
	Uran 1	VI B	238	8000000000 Jahre	8.10^{10}
	Uran X_1	IV	234	35·5 Tage	32.10^3
	Uran X_2	V B	234	1·6 Minuten	10^{-12}
	Uran 2	VI B	234	3000000 Jahre	10
	Ionium	IV	230	300000 „	120
	Radium	II A	226	2500 „	16.10^4
	Emanation	0	222	5·57 Tage	18.10^2
	Radium A	VI A	218	4·3 Minuten	10^{-1}
	Radium B	IV	214	38·5 „	1·4 [1·4]
Hauptreihe	Radium C [C_β]	V A	214	28·5 Minuten [28·5 Min.]	17.10^8 [17.10^8]
Hauptreihe	Radium C_1	VI A	214	10^{-6} Sekunden	10^{-15}
Hauptreihe	Radium D	IV	210	24 Jahre	1200
Hauptreihe	Radium E	V A	210	7·25 Tage	0·03
Hauptreihe	Radium F	VI A	210	202 „	0 (2.10^{-9})
Hauptreihe	Radium G	IV	206	∞ $\left(\frac{10^9}{4}\text{ Jahre}\right)$	
	Radium B	IV	214	38·5 Minuten	1·4 [0·0004]
Nebenreihe	Radium C [C_α]	V A	214	28·5 Minuten [65 Tage]	15 [5.10^4]
Nebenreihe	Radium C_2	III B	210	1·9 Minuten	0?
Nebenreihe	Radium D_1	IV	210	∞ ?	

Tabelle 9.

	Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer	Verhältnis der mittl. Lebensdauern (abgerundet)
	Thor	IV	232	20000000000 Jahre	25.10^8
	Mesothor 1	II A	228	7·9 „	7500
	Mesothor 2	III A	228	8·9 Stunden	0·0003
	Radiothor	IV	228	2·9 Jahre	200
	Thor X	II A	224	5·35 Tage	6500
	Emanation	0	220	76 Sekunden	400
	Thor A	VI A	216	0·203 „	0·00000025
	Thor B	IV	212	15·3 Stunden	12 [8]
Hauptreihe	Thor C [C_β]	V A	212	79 Minuten [2·02 Stunden]	5.10^{14} [7.10^{14}]
Hauptreihe	Thor C_1	VI A	212	10^{-11} Sekunden	0 (10^{-20})
Hauptreihe	Thor E	IV	208	∞ $\left(\frac{10^8}{4}\text{ Jahre}\right)$	
	Thor B	IV	212	15·3 Stunden	12 [4]
Nebenreihe	Thor C [C_α]	V A	212	79 Minuten [3·78 Stunden]	17 [50]
Nebenreihe	Thor D	III B	208	4·5 Minuten	0 (10^{-12})
Nebenreihe	Thor E_1	IV	208	∞ $\left(\frac{10^8}{4}\text{ Jahre}\right)$	

der Bequemlichkeit halber überall in abgerundeten Werten angeführt sind, zumal die genauen Werte ja doch nicht mit voller Sicherheit an-

Tabelle 10.

	Radioelemente	Gruppe im period. System	Atomgewicht	Mittlere Lebensdauer	Verhältnis der mittl. Lebensdauern (abgerundet)
	Aktinium	III *A*	226	30 Jahre	400
	Radioaktinium	IV	226	28·1 Tage	2
	Aktinium *X*	II *A*	222	15 „	$25 . 10^4$
	Emanation	0	218	5·6 Sekunden	2000
	Aktinium *A*	VI *A*	214	0·0029 „	10^{-6}
	Aktinium *B*	IV	210	52·1 Minuten	17 [0·03]
Nebenreihe	Aktinium C [C_β]	V *A*	210	3·1 Minuten [30 Stunden]	$6 . 10^4$ [$4 . 10^7$]
Nebenreihe	Aktinium C_1	VI *A*	210	0·003 Sekunden	0 ?
Nebenreihe	Aktinium *E*	IV	206	∞ ?	
	Aktinium *B*	IV	210	52·1 Minuten	17 [17]
Hauptreihe	Aktinium C [C_α]	V *A*	210	3·1 Minuten [3·1 Minuten]	0·5 [0·5]
Hauptreihe	Aktinium *D*	III *B*	206	7·4 Minuten	0 ?
Hauptreihe	Aktinium E_1	IV	206	∞ ?	

zugeben sind), in keiner Weise durch die Perioden oder deren Verhältnisse zum Ausdruck kommt. Es können durch Vergleich der Perioden oder deren Verhältnissen keine genaueren Anhaltspunkte über Grösse der Atommasse gewonnen werden; es kann höchstens ganz allgemein eine Zu- oder Abnahme der Atommasse aus den Daten der Aktivität gefolgert werden. Demnach dürfte auch der von Herrn Fajans aus den Verhältnissen der Perioden der Glieder einer Plejade gezogene Schluss betreffend den Atommassen dieser Elemente wenig Wahrscheinlichkeit besitzen, worauf ich noch zurückkommen werde.

Vergleichen wir nun die Änderungen der Periodenverhältnisse (wobei die Aktiniumreihe natürlich erst von Uran X_2 bzw. Mesothor 2 der anderen Reihen an in Betracht zu ziehen ist). Es zeigt sich zuerst ein sehr grosses Verhältnis zwischen dem 1. und 2. Glied. Dann nehmen die Werte der Verhältnisse ab, nehmen zwischen dem 3. und 4. Glied einen sehr kleinen Wert an, steigen hierauf, erreichen ein Maximum zwischen dem II- und 0-wertigen Glied jeder Reihe und nehmen dann wieder ab bis zu den *B*-Gliedern. Hierauf wird das Verhältnis wieder grösser, steigt nochmals an, und fällt dann auf einen sehr kleinen Wert herab, sowohl in den Haupt- als auch in den Nebenreihen der drei Zerfallsreihen. Eine Ausnahme von diesem Gang der Periodenverhältnisse zeigt sich zwischen Aktinium C [C_a] und Aktinium *D* und zwischen Radium *B* und Radium [C_a]. Am Anfang der Aktiniumreihe ist das Verhältnis zwischen Radioaktinium und Aktinium *X* zu klein. Es möge daran erinnert sein, dass diese Ausnahmen zum Teil Plejaden angehören, die auch der Regel des Herrn Fajans nicht ausnahmslos

folgen. In der Hauptreihe der Uranreihe tritt ein Wechsel der Verhältnisse mehr auf als in den anderen Reihen, entsprechend der weiteren Alternation, die diese Reihe zeigt.

Dass nach der anfänglichen Abnahme der Periodenverhältnisse in der Uranreihe eine dreimalige Zunahme (10, 120, 16.10^4) und in der Thorreihe nur eine zweimalige (200, 6500) erfolgt, stört die Analogie der Reihen nicht. Im Gegenteil, man wird diese Tatsache so auffassen dürfen, dass die Uranreihe, die der Gruppe VI entspringt, durch Einschaltung eines weiteren α-Strahlers in die Reihe der in der Mitte jeder Zerfallsreihe aufeinanderfolgenden α-Strahler, die Tendenz zeigt, die anfänglich gegebene Übereinstimmung der Uran- und Thorreihe, beruhend auf der Folge der Strahlungen (α, β, β; Schema I und II) und der Perioden, überzuführen in eine höhere Analogie der ähnlichen Aktivität und Isotopie.

Die Buchstaben A und B bei den Gruppen in den Tabellen 8—10 bezeichnen die Reihe, der das betreffende Element angehört. Als A-Reihen des periodischen Systems sind die Reihen bezeichnet, die ein Element der Gruppe 0 enthalten; die Reihen, denen die Elemente der Gruppe VIII angehören, bilden die B-Reihen. Und zwar erfolgt der Übergang von einer A-Reihe zu einer B- (oder wieder A-) Reihe und umgekehrt stets über Gruppe IV. Die im periodischen System zwischen Kohlenstoff und Silizium liegenden Elemente, oder die zwischen Blei und Thor liegenden bilden z. B. eine A-Reihe; die zwischen Zirkon und Zinn liegenden bilden eine B-Reihe. In diesem Zusammenhang gestalten sich nun die durch die Tabellen 8—10 dargestellten Beziehungen besonders interessant. Zunächst muss noch erwähnt werden, dass die Einteilung in A-Reihen und B-Reihen dadurch gegeben ist, dass die in den B-Reihen stehenden Elemente in ihrem Verhalten von dem durch die ersten Reihen (A-Reihen) des periodischen Systems zum Ausdruck gebrachten Gang abweichen. In den B-Reihen erfolgt die Änderung der chemischen Eigenschaften der Elemente am Anfang und Schluss am schroffsten und vollzieht sich durch Gruppe VIII mit minimaler Schnelligkeit. Dagegen erreicht die Schnelligkeit, mit der sich die chemischen Eigenschaften in den A-Reihen ändern, in der Gruppe 0 ihr Maximum. Und nun ist der chemische Unterschied zwischen beispielsweise Fluor (VII) und Neon (0) weniger gross als zwischen Neon (0) und Natrium (I). [Dasselbe gilt natürlich, wenn statt Fluor Sauerstoff (VI) und statt Natrium Magnesium (II) in Betracht gezogen werden.] Der Wechsel der chemischen Eigenschaften zeigt also zwischen Gruppe 0 und I [II] sein Maximum. Betrachten wir nun an Hand der

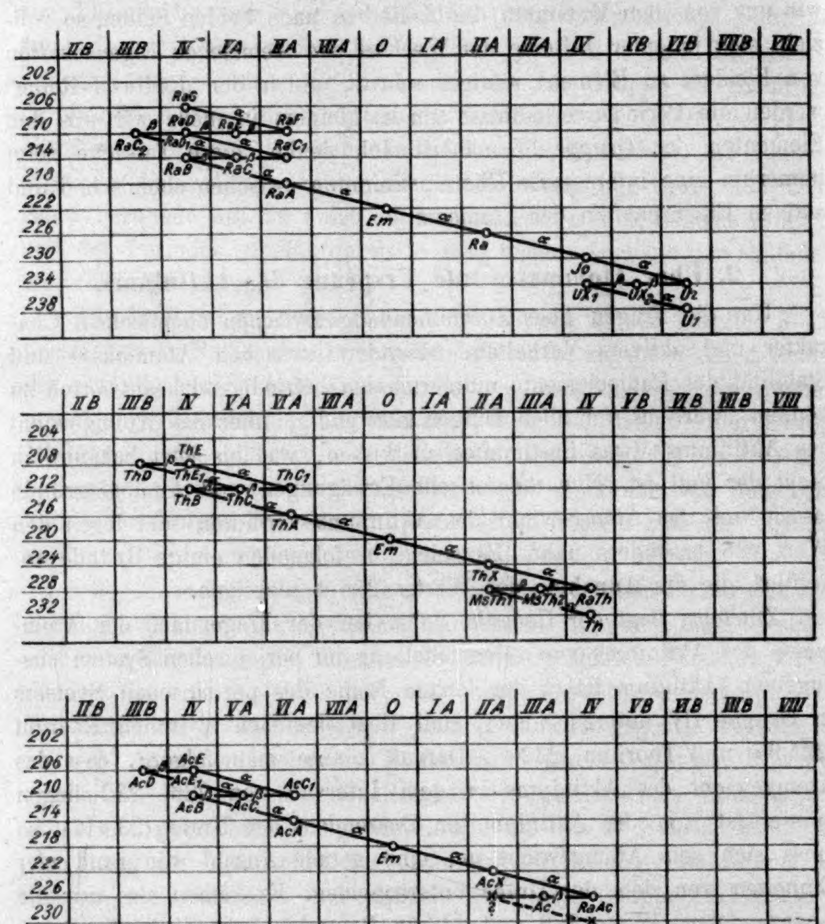
Tabellen 8—10 die Perioden der Radioelemente der letzten A-Reihe des periodischen Systems, also den nichtalternierenden Verlauf der Zerfallsreihen von Gruppe IV über Gruppe 0 zu Gruppe IV, so zeigt sich, dass hier auch das Verhältnis der Perioden zwischen dem Glied der Gruppe 0 und dem der Gruppe II sein Maximum besitzt. Entfernen wir uns von dem Maximum der A-Reihen nach beiden Seiten, so vollzieht sich in jeder A-Reihe der Wechsel der chemischen Eigenschaften von Element zu Element weniger schroff, und in der „Radio-A-Reihe" werden die Periodenverhältnisse um so kleiner, je mehr wir uns den Elementen der Gruppe IV nähern. Ich denke, diese Tatsache zeigt immerhin eine interessante Übereinstimmung zwischen chemischen und aktiven Eigenschaften der Elemente.

2. Über Atommasse und Ursprung des Aktiniums.

Um die Fragen über Zusammenhang zwischen chemischem Charakter und aktivem Verhalten, besonders zwischen Atommasse und Stabilität der Radioelemente einigermassen befriedigend beantworten zu können, wäre es vor allen Dingen notwendig, über das Atomgewicht des Aktiniums etwas Bestimmtes zu wissen, was bis jetzt bekanntlich nicht der Fall ist. Nur theoretische Erwägungen und Analogiegründe lassen uns das Atomgewicht des Aktiniums vermuten und legen den Wert 226 besonders nahe. Es seien im folgenden einige Gründe angeführt, die die Annahme des Wertes 226 berechtigen.

Zunächst liegt der Gedanke nahe, bei der Frage nach der Atommasse des Aktiniums von seiner Stellung im periodischen System auszugehen. Aktinium ist in der letzten Reihe des periodischen Systems in Gruppe III unterzubringen, und liegt demnach zwischen Radium (225·95) und Thorium (232·4). Daraus könnte man folgern, dass das Atomgewicht des Aktiniums in dem Intervall von 226—232 liegen müsse. Ist nun das Aktinium ein Deszendent des Urans (238·17), so muss sich sein Atomgewicht um eine gerade Anzahl von rund vier Einheiten von dem des Urans unterscheiden. Es kämen also nur die (abgerundeten) Werte 230 und 226 in Betracht. Sehen wir die Schematas I, II und III an, die den Gang der drei Zerfallsreihen durch das periodische System, im Anschluss an Herrn Soddys Schema „Radioelemente und periodisches Gesetz", darstellen, und die vor allem die grosse Analogie der drei Reihen deutlich hervorheben, so erscheint aus Analogiegründen die Annahme, dass Aktinium zunächst von einem β-Strahler der Gruppe II und dieser von einem α-Strahler der Gruppe IV abstamme, nicht allzu kühn. Da die Uranreihe, um aus Gruppe VI end-

gültig in Gruppe IV zu gelangen, infolge einer Alternation zwei α-Strahlenemissionen zeigt, dürften, immer unter der Voraussetzung, dass Aktinium wirklich ein Abkömmling des Urans ist, drei α-Strahlenemissionen nötig sein, um aus Gruppe VI nach Gruppe III zu kommen. Daraus, sowie aus dem ungefähr bekannten Verhältnis der Diffusions-



Schematas I, II und III.

konstanten der drei Emanationen folgt, dass das Atomgewicht 230 für Aktinium zu hoch wäre, mithin also nur die Zahl 226 in Betracht kommen könnte.

Diese ganze Entwicklung ist aber deshalb nicht stichhaltig, da wir in den beiden letzten Reihen fast in jeder Gruppe nicht nur ein Ele-

Tabelle 11.

Gruppe:	0	I		II		III		IV
Reihe:		A	B	A	B	A	B	
	X 130·2	Cs 132·81		Ba 137·37		La 139·0 Seltene		Ce 140·25 Erden
			Au 197·2		Hg 200·6		Thallium- Plejade 204—210 Tl Ac D Th D Ra C_2	Blei- Plejade 206—214 Ac E Ac E_1 Ra G Pb Th E Th E_1 Ra D Ra D_1 Ac B Th B Ra B
	Niton- Plejade 218—222 Ac Em Th Em Ra Em	?		Radium- Plejade 222—228 Ac X Th X Ra Ms Th 1		Aktinium- Plejade 226—228 Ac Ms Th 2		Thor- Plejade 226—234 Ra Ac Ra Th Jo Th UX_1 UY

Gruppe:	V		VI		VII		VIII		
Reihe:	A	B	A	B	A	B			
		Ta 181·5		W 184·0		?	Os 190·9	Ir 193·1	Pt 195·2
	Wismut- Plejade 208—214 Bi Ra E Ac C Th C Ra C		Polonium- Plejade 210—218 Ra F Ac C_1 Th C_1 Ra C_1 Ac A Th A Ra A		212—218 ? ?				
		Bv (UX_2) 234		Uran- Plejade 234—238 U 2 U 1					

ment unterzubringen haben, sondern mehrere isotope Elemente mit verschiedenen Atomgewichten, die im Maximum um acht Einheiten differieren können. Tabelle 11 zeigt die neun Plejaden im periodischen System mit den niedrigsten und höchsten Atomgewichten der Isotope der einzelnen Plejaden. Daraus ergibt sich, dass in Gruppe III wohl ein Glied mit dem Atomgewicht 226 unterzubringen ist, dass dieses Glied aber nicht notwendig Aktinium sein muss. Es lassen sich aber andere Erwägungen heranziehen, die für das Atomgewicht des Aktiniums von 226 sprechen.

Herr Fajans glaubt das Atomgewicht des Aktiniums richtiger zu 227 als zu 226 annehmen zu dürfen. Herr Fajans geht dabei von den Verhältnissen aus, die zwischen Periode und Atommasse der Radioelemente einer Plejade bestehen, und die darauf schliessen zu lassen scheinen, dass die Atomgewichte der Elemente der Aktiniumreihe näher denen der entsprechenden Thorelemente liegen als die Atomgewichte der Thorelemente denen der entsprechenden Uranelemente. So ist z. B. die Periode des Ioniums mit 300000 Jahren rund 100000 mal so gross als die des Radiothors (2·9 Jahre), während die Periode des letzteren nur ungefähr 40 mal grösser ist als die des Radioaktiniums (28·1 Tage). Daraus glaubt nun Herr Fajans schliessen zu dürfen, dass die Atomgewichte der drei Isotope statt zu rund 230, 228 und 226 besser zu 230, 228 und 227 angenommen wären. Es ist zwar auffallend, dass sich der Zerfallsrhythmus der Aktiniumreihe sehr eng an den der Thorreihe anschliesst, so eng, dass, wenn ein Schluss aus dieser Tatsache auf das Atomgewicht berechtigt sein sollte, wohl auch der Wert 227 zu niedrig gewählt wäre. Es zeigen sich aber in dieser Beziehung so viele und grosse Unterschiede, dass wohl kaum nähere Beziehungen zwischen Atommasse und Stabilität der Radioelemente bestehen, als die allgemeinen, die von Herrn Fajans für die Isotope und von mir für die Deszendenten derselben Zerfallsreihen aufgefunden wurden. So kommt z. B. die Tatsache, dass sich die Atommasse von Uran 2, Ionium, Radium, Emanation, Radium *A* und Radium *B* von Element zu Element immer um denselben Betrag von vier Einheiten ändert, durch die Verhältnisse der Perioden nicht im geringsten zum Ausdruck. Es ist die mittlere Lebensdauer des Urans 2 rund 10 mal grösser als die des Ioniums, diese rund 120 mal grösser als die des Radiums, diese wieder 160000 mal grösser als die der Emanation, diese 1800 mal grösser als die von Radium *A* und diese 10 mal kleiner als die von Radium *B*. Es zeigt sich mithin, dass die Periodenverhältnisse zunächst steigen, ihr Maximum bei der Gruppe 0 erreichen und dann wieder abnehmen, während die Atommassen sich

in gleicher Weise ändern. Übrigens schreibt Herr Fajans selbst den Beziehungen zwischen Atommasse und Stabilität, die auf ein Atomgewicht des Aktiniums von 227 schliessen zu lassen scheinen, keine grosse Beweiskraft zu, was auch für meine folgenden Ausführungen zugunsten des Atomgewichts 226 hervorgehoben werden soll.

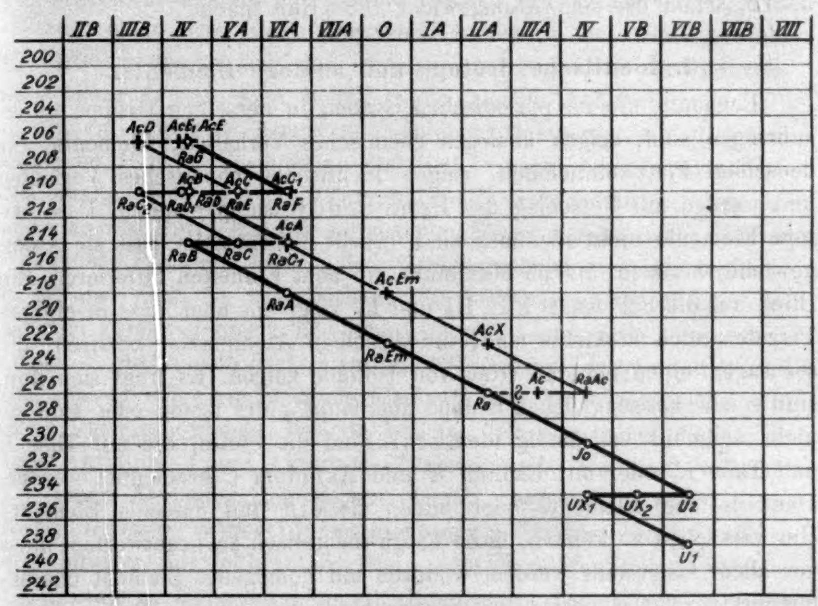
Sämtliche Isotope der bekannten Plejaden haben gerade Atomgewichte, die um zwei oder ein Vielfaches von zwei Einheiten differieren. Nehmen wir das Atomgewicht des Aktiniums zu 227, so differieren seine Deszendenten mit den Isotopen der anderen Reihen in der Atommasse nur um 1, 3, 5 ... Einheiten. Aus Analogiegründen dürften sich aber sämtliche Isotope einer Plejade von Element zu Element immer um 2, 4... Einheiten unterscheiden, was der Fall ist, wenn das Atomgewicht des Aktiniums zu 226 gerechnet wird (vgl. hierzu auch die Ausführungen unter 3.). Bei der Annahme eines ungeraden Atomgewichts des Aktiniums könnte sodann weder Uran noch Thor, noch irgendein Deszendent dieser beiden für die Genesis des Aktiniums in Betracht kommen. Es müsste daher die Aktiniumreihe von einem unbekannten, langlebigen Ausgangselement abstammen, das nur in geringen Mengen vorhanden sein könnte, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Ganz besonders interessant ist in diesem Zusammenhang endlich der Fall Neon. Dieses ist bekanntlich kein homogenes Element, sondern ein Zweiisotopenkomplex, gebildet aus einem Gas mit dem Atomgewicht 20 und einem mit dem Atomgewicht 22. Daraus ergibt sich, sofern Analogieschlüsse gestattet sind, dass für die drei Emanationen die Atomgewichte 218, 220 und 222 wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit gelten dürften. Da aber die Emanation des Aktiniums aus diesem nach zwei α-Strahlentransformationen entsteht, dürfte dem Aktinium das Atomgewicht $218 + 2 \cdot 4 = 226$ zukommen.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Annahme, dass Aktinium das Atomgewicht 226 habe, lässt sich auch einiges über den Ursprung des Aktiniums vermuten. Wie schon erwähnt, legten die Schematas I, II und III den Gedanken sehr nahe, dass Aktinium aus einem β-Strahler der Gruppe II entstehe. Das Atomgewicht dieses β-Strahlen emittierenden Elementes wäre gleich dem des Aktiniums, also gleich 226. Nun liegt auch tatsächlich in Gruppe II ein Radioelement mit dieser Atommasse, das Radium. Mithin könnte Aktinium aus Radium entstehen. Diese Annahme ist schon früher aufgestellt worden; man ist von ihr aber wieder abgekommen, da experimentell die Erzeugung des Aktiniums aus Radium nicht nachgewiesen werden konnte. Bekanntlich ist aber auch der genetische Zusammenhang von Radium mit Uran bis jetzt noch nicht durchs

Experiment bestätigt worden, und trotzdem steht der Annahme einer Entstehung des Radiums aus Uran niemand skeptisch gegenüber.

Radium emittiert α-Strahlen und geht dadurch in die Emanation über. Untersuchungen der Herren v. Baeyer, Hahn und Meitner und Kolowrat haben jedoch ergeben, dass Radium, das von seinen Zerfallsprodukten vollständig gereinigt ist, auch eine allerdings schwache β-Aktivität zeigt (Handbuch der Radiologie, S. 422). Es emittiert somit das Radium α- und β-Teilchen. Die Annahme, dass die α-Partikelchen nur von negativen Elektronen begleitet seien, erscheint mir nicht sehr überzeugend zu sein, da dann sämtliche anderen Radioelemente bei ihrer α-Strahlung ebenfalls eine β-Aktivität aufweisen müssten, was jedoch nicht der Fall ist, obwohl tatsächlich in allen diesen Fällen jedes emittierte Heliumatom von einigen mit geringer Geschwindigkeit begabten Elektronen begleitet sein könnte. Den Grad der höchsten Wahrscheinlichkeit dürfte demnach die Annahme besitzen, die der als Radium bezeichneten Substanz eine α- und β-Strahlung zuschreibt. Nun ist aber kein homogenes und einfach zerfallendes Radioelement mit einer doppelten Strahlung bekannt. Daraus werden wir folgern dürfen, dass Radium entweder ein Zweikomponentenprodukt ist, oder aber, dass es ein homogenes Element mit dualem Zerfall bildet. Die erstere Annahme, Radium bestehe aus zwei massengleichen Isotopen, hat sehr wenig für sich, weil massengleiche Elemente mit identischem chemischen Verhalten meiner Ansicht nach überhaupt nicht zwei Isotope, sondern zwei identische Elemente, d. h. ein homogenes Element bilden, worauf ich noch zurückkommen werde. Zudem müsste dann die Abzweigung bei einem andern Deszendenten der Uranreihe erfolgen, die jedoch alle nur eine einfache Strahlung zeigen. Die wahrscheinlichste Möglichkeit des Ursprungs der Aktiniumreihe dürfte demnach die durch das Schema IV zum Ausdruck gebrachte sein. Das Radium wäre hiernach analog den *C*-Gliedern der Zerfallsreihen ein homogenes Element mit dualem Zerfall. Der erste Deszendent der Hauptreihe wäre die Radiumemanation, den ersten Abkömmling der Nebenreihe würde Aktinium bilden. Die Hauptreihe würde, wie auch seither schon angenommen wurde, $92\,^0/_0$ und die Zweigreihe $8\,^0/_0$ der ursprünglichen Uran-Ionium-Radiumreihe ausmachen. Die Periode der Haupttransformation Radium-Radiumemanation beträgt rund 2500 Jahre. Da sich die β-Aktivität zur α-Aktivität wie $8:92$ oder wie $1:11{\cdot}5$ verhält, wäre die Periode der unter Emission von β-Strahlen erfolgenden Umwandlung $11{\cdot}5 \times 2500$ Jahre oder rund 30 000 Jahre. Diese grosse Periode würde die Tatsache erklärlich machen, dass innerhalb kleinerer Zeitintervalle eine Erzeugung von Aktinium aus Radium

nicht beobachtet werden konnte, zumal Aktinium höchstens eine schwache (β-) Aktivität besitzt und selbst verhältnismässig langsam zu dem α-Strahler Radioaktinium zerfällt. Die Umwandlungsperiode des β-Strahlers Radium von ca. 30000 Jahren würde auch mit den von Herrn Fajans und mir aufgefundenen Beziehungen zwischen Periode und Atommasse der β-Strahler übereinstimmen. Die Radiumplejade würde zwei β-Strahler enthalten, Mesothor 1 und Radium$_\beta$ mit den Atomgewichten von bzw. 228 und 226. Das Element mit der grösseren Atommasse (*Ms Th* 1, 228) hätte die kleinere Periode (7·9 Jahre). Und von den beiden direkt aufeinanderfolgenden β-Strahlern Ra_β und *Ac* hätte der erste, der mit der



Schema IV.

niedereren Valenz, die grössere Lebensdauer. Die Transformationsperiode des dual zerfallenden Radiums wäre $\frac{1}{\frac{1}{2500}+\frac{1}{30000}}$, was den runden Betrag von 2300 Jahren ergibt.

Haupt- und Nebenreihe treffen sich zum erstenmal in Gruppe VI. In der Hauptreihe folgen bis dahin auf drei α-Strahlenemissionen zwei β-Strahlungen; in der Zweigreihe haben wir zuerst zwei unter Aussendung von β-Strahlen sich vollziehende Transformationen, denen drei von α-Strahlen begleitete Umwandlungen folgen. *Ra C*, das der unter Aussendung von α-Strahlen gebildeten Hauptreihe angehört, zer-

fällt hauptsächlich unter Emission von β-Teilchen, während *Ac C*, ein Deszendent der unter β-Strahlung entstehenden Nebenreihe, vornehmlich eine α-Strahlentransformation erleidet. Der Hauptzerfall ist in Schema IV durch kräftigere Liniatur hervorgehoben. Erwähnenswert ist noch, dass die Endglieder der Aktinium- und Radium-Reihe dasselbe Atomgewicht 206 haben, sofern ihnen eine gemeinsame Genesis zukommt: Die beiden „Kaskaden", die die Haupt- und Nebenreihe des Urans bilden, stürzen sozusagen gleich tief (Atomgewicht 206), da sie beide aus demselben Niveau (Uran, 238) entspringen, während die „Thorkaskade", die „weniger hoch" entspringt und infolgedessen weniger „Wucht" besitzt, schon bei dem Atomgewicht 208 „Halt macht".

3. Identische, isotope und analoge Elemente.

Elemente, die im periodischen System in derselben Gruppe unterzubringen sind, zeigen analoges chemisches Verhalten; Elemente, die denselben Platz einnehmen, zeigen identisches chemisches Verhalten und werden auf Vorschlag des Herrn Soddy isotop genannt. Dass isotope Elemente nicht identisch sind, erhellt die Tatsache, dass sie Atomgewichte besitzen, die im Maximum um acht Einheiten differieren. Ein Blick auf die Schematas I, II, III und IV zeigt uns aber, dass in einigen Plejaden auch Elemente sind, die dieselben Atommassen besitzen, die sozusagen einen höheren Grad von Isotopie zeigen. Es fragt sich nun, sind solche massengleichen Isotope überhaupt „nur" isotop oder sind sie nicht vielmehr vollständig identisch? Sind die Stoffe, die mit Thor E und Thor E_1 oder mit Radium E und Aktinium C bezeichnet werden, zwei (isotope) Elemente oder bilden sie ein und dasselbe Element? Um versuchen zu können, diese Frage theoretisch zu beantworten, muss vor allem festgestellt werden, wodurch ein homogenes Element charakterisiert wird. Das periodische System stellt, wie uns die Radioaktivität gezeigt hat, die Materie in ihrer Abhängigkeit von den beiden Variabeln Atommasse und elektrische Ladung dar. Demnach wäre ein homogenes Element ein Element mit bestimmter Atommasse und bestimmtem elektrischem Gehalt. Es haben nun beispielsweise Thor E und Thor E_1 dasselbe Atomgewicht. Ausserdem hat sowohl Thor E als auch Thor E_1 pro Atom eine negative und zwei positive Elementarladungen weniger als Thor C, und mithin dürften die beiden Endglieder der Thorreihe neben gleicher Atommasse auch gleichen elektrischen Gehalt haben, weshalb Thor E und Thor E_1 schlechterdings nicht zwei Elemente bezeichnen, sondern ein und dasselbe Element. Allerdings müssen wir bei der elektrischen Ladung unterscheiden zwischen positiver Kernladung des

Atoms, dessen innerem Elektronensystem und dessen äusseren Elektronenringen. Es haben nun Glieder derselben Gruppe, also Elemente derselben Maxivalenz, wenn nicht eine gleiche, so doch eine sehr ähnliche Konstitution in den Elektronenringen, da sie im Maximum alle gleich viel elektrische Elementarquanten abgeben können, Stickstoff, Phosphor und Wismut z. B. fünf. Da nun das chemische Verhalten eines Atoms wahrscheinlich durch ein inneres Elektronensystem mitbedingt ist, und Glieder derselben Plejade identisches chemisches Verhalten zeigen, dürften Isotope vollständig identische innere Elektronensysteme besitzen. Da weiter die positive Ladung an die Masse gebunden ist, so werden isotope Atome mit derselben Masse auch die gleiche positive Kernladung haben, und da diese wieder dem Elektronensystem sozusagen das Gleichgewicht hält, dürfte wahrscheinlich der Atombau massengleicher Isotope vollständig identisch sein. (Vgl. hierzu meine folgende Abhandlung!)

Können nun zwei Atome mit gleicher Atommasse und gleichem elektrischen Gehalt verschiedene Stabilität, verschiedenes aktives Verhalten zeigen? Ich glaube ja. Zunächst sollte man vermuten, dass auf Grund der von Herrn Fajans aufgestellten Regel massengleiche Isotope mit derselben Strahlung auch gleiche Zerfallsgeschwindigkeiten besitzen. Dem ist aber nicht so, wie überhaupt die Beziehungen zwischen Atommasse und Valenz einerseits und Stabilitätsgrad andererseits keine, wenn ich mich so ausdrücken darf, quantitativen, sondern nur qualitative sind. Daher können völlig verschiedene Elemente, wie Radiumemanation und Thor X, fast die gleiche Periode besitzen. Ebenso haben die beiden Isotope Aktinium A und Aktinium C_1 fast dieselbe Stabilität, während die isotopen Elemente Thor A und Thor C_1 wesentlich verschiedene Perioden besitzen. Weiter können nicht nur α-Strahler mit α-Strahlern und β-Strahler mit β-Strahlern isotop sein, sondern auch α-Strahler mit β-Strahlern, Doppelstrahler mit Elementen, die einfach zerfallen und aktive Elemente mit völlig stabilen. Daraus erhellt, dass die Isotopie nicht im geringsten von dem Grad und der Art der Aktivität abhängig ist, woraus wieder gefolgert werden kann, dass die Identität von zwei Atomen durch ihre verschiedene Stabilität ebenfalls nicht gestört wird. Massengleiche Isotope dürften völlig identische Elemente bilden, einerlei welchen Grad von Stabilität sie besitzen. Als Stütze für diese Annahme glaube ich vor allem noch das Verhalten der C-Glieder anführen zu können.

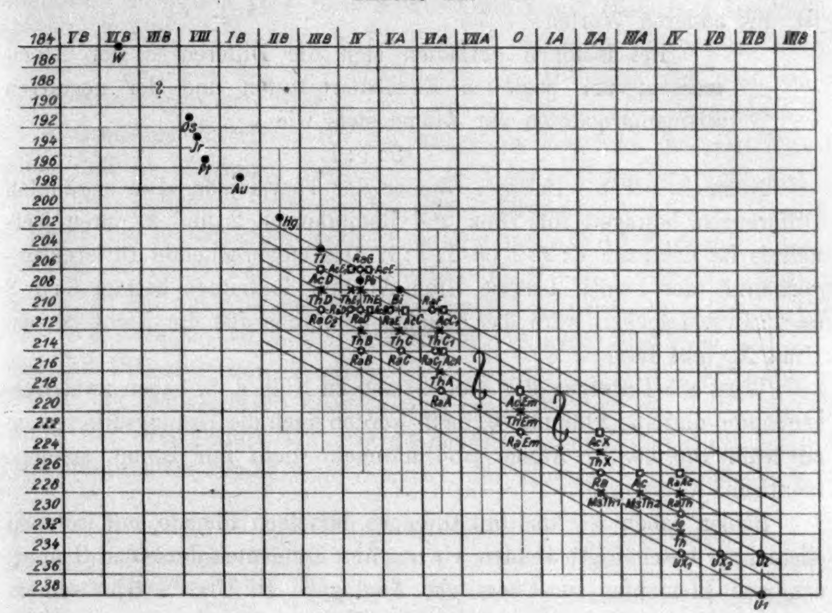
Radium C z. B. ist nicht ein Isotopenkomplex, sondern ein homogenes Element mit dualer Transformation. Die α-Strahlen emittierenden Atome und die Atome mit β-Strahlung besitzen doch zweifelsohne ver-

schiedenen aktiven Charakter, haben aber wohl ebenso zweifelsohne gleiche Atommasse und gleiche Atomladung. Eben deshalb sind nun aber die beiden auf verschiedene Weise zerfallenden Atome nicht nur isotop, sondern identisch und bilden zusammen nicht ein aus verschiedenen isotopen Komponenten bestehendes Produkt, sondern das homogene Radium *C*. Sollten nun nicht mit demselben Recht auch Thor *E* und Thor E_1, oder Aktinium *C* und Radium *E*, die je gleiche Atommasse und gleiche elektrische Ladung besitzen dürften, als identische Elemente bezeichnet werden, die sich z. B. von Radium *A* (abgesehen vom chemischen Verhalten) nur dadurch unterscheiden, dass sie nicht wie dieses eine einfache, sondern eine doppelte Entstehungsmöglichkeit besitzen?

Auf Grund dieser Erwägungen glaube ich, ist es wahrscheinlich, dass massengleiche Isotope, gleichgültig, welcher Art ihre Aktivität und Stabilität ist, identisch sind und homogene Elemente darstellen. Zwei identische Atome können demnach bei gleicher Genesis gleiche Stabilität und Aktivität besitzen ($Ra\,A = Ra\,A$), können dual zerfallen ($Ra\,C_\alpha = Ra\,C_\beta$), können dual entstehen ($Th\,E = Th\,E_1$), können eine dreifache Genesis besitzen ($Ac\,E = Ac\,E_1 = Ra\,G$) und können bei doppelter Genesis duale Transformation erleiden ($Ra\,E = Ac\,C$) usw. Alle Elemente, die in Tabelle 12 auf derselben senkrechten Linie liegen, sind isotop, alle, die um den Schnittpunkt einer senkrechten, wagrechten und schrägen Linie liegen, sind identisch.

Was die Ladung der Atome betrifft, so dürften nur identische Atome dieselbe Ladung besitzen. Isotope Atome dagegen besitzen weder gleiche Masse noch gleiche Ladung. Isotope besitzen vielmehr die gleiche Differenz zwischen der Anzahl ihrer negativen Elementarladungen und zwischen der Anzahl ihrer positiven Elementarladungen, was sich für isotope Elemente der gleichen Zerfallsreihe ohne weiteres ergibt. Uran 1 und Uran 2 sind isotop. Es habe nun Uran 1 x positive und y negative Elementarladungen, dann hat Uran 2, wie aus den Schematas I und IV deutlich ersichtlich ist, offenbar $x - 2$ positive und $y - 2$ negative Elementarladungen. Radium *B* und Radium *G* sind Isotope der Bleiplejade. Die Anzahl positiver und negativer Elementarquanten, die Radium *B* besitzt, seien durch die Buchstaben u und v gegeben. Bei der Transformation von Radium *B* zu Radium *G* (Hauptreihe der Umwandlung), werden nun im ganzen zwei α- und vier β-Strahlen emittiert, woraus sich ergibt, dass die positive Elementarladung ($u - 4$mal) und die negative ($v - 4$mal) auf Radium *G* vorhanden sein muss. Ich denke, diese beiden Beispiele zeigen deutlich,

Tabelle 12.



dass Isotope nicht dieselbe Ladung haben und auch nicht dasselbe Verhältnis positive Ladung : negative Ladung, sondern dass die Differenzen der Anzahl der beiden Elementarquanten die gleiche ist. (In den obigen Beispielen 2 und 4.) Ob nun auch Isotope, die verschiedenen Reihen angehören, wie Thor und Ionium z. B., dieselben, nennen wir's kurz „Ladungsdifferenzen", haben, lässt sich nicht ableiten, erscheint mir aber äusserst wahrscheinlich und in Anbetracht der Differenz der Atomgewichte sogar sicher.

Es unterscheidet sich also Uran 2 von Uran 1 dadurch, dass es vier Einheiten der Atommasse, zwei positive Elementarladungen und zwei negative Elementarladungen weniger besitzt als dieses. Radium *G* hat acht Atommasseneinheiten, vier positive und vier negative Elementarquanten weniger als Radium *B*. Thor hat ein um zwei Einheiten kleineres Atomgewicht als Uran X_1, und dementsprechend dürfte auch seine positive und negative Ladung je um eine Einheit kleiner sein als die des Uran X_1. Demnach sind nun isotope Elemente solche Elemente, deren Atommassen sich um zwei Einheiten oder ganze Vielfache hiervon (4, 6, 8 Einheiten) unterscheiden, und deren absolute Anzahl positiver und negativer Elementarladungen je um halb soviel Einheiten wie die Atommassen differieren, so dass für zwei Isotope die Differenz zwischen der

Anzahl positiver und der Anzahl negativer Elementarladungen die gleiche ist. Mit anderen Worten:

Bei Isotopen verhalten sich die Differenzen der Atommassen, der positiven Elementarquanten und der negativen Elementarquanten der Atome stets wie

2 : 1 : 1.

Nehmen wir als Beispiel Glieder der Thorplejade. Die erwähnten Differenzen betragen für Thor und Radiothor 4, 2 und 2, deren Verhältnis ist demnach 4 : 2 : 2 = 2 : 1 : 1. Das entsprechende Differenzenverhältnis der beiden Isotope Uran X_1 und Radiothor beträgt 6 : 3 : 3 = 2 : 1 : 1. Dagegen wäre das gleiche Verhältnis für die Nichtisotopen Uran X_2 und Radium 8 : 4 : 1.

Wird die Differenz der Atommassen zu Null, d. h. haben zwei Deszendenten dieselbe Atommasse, dann werden auch die Ladungsdifferenzen zu Null. Die beiden Atome sind nunmehr nicht nur isotop, sondern identisch.

Bisher haben wir uns mit Gliedern derselben Plejade, mit isotopen Elementen beschäftigt; wenden wir uns nun Elementen derselben Gruppe, analogen Elementen zu. Chemische Analogone zu Uran 1 oder seinem Isotop Uran 2 bilden die Glieder der Poloniumplejade. Es sei wieder die Anzahl positiver und negativer Elementarquanten des Uran 1 mit x und y bezeichnet; das Atomgewicht betrage rund 238. Radium A hat nun ein Atomgewicht von (238 — 20), und hat (x — 10) positive und (y — 2) negative Elementarladungen. Die entsprechenden Werte betragen für Uran 1 und Radium F (238 — 28), (x — 14) und (y — 6). Ebenso besitzt das vierwertige Radium B 16 Einheiten der Atommasse, 8 positve und 0 negative Elementarquanten weniger als das analoge Ionium. Ziehen wir aus diesen Beispielen die Folgerungen, so ergibt sich, dass sich in einem speziellen Fall die Atommassen chemisch analoger Elemente, Elemente derselben Gruppe, um 16 Einheiten der Atommasse unterscheiden; die Anzahl positiver Elementarladungen differiert dann um 8 Einheiten und die negativen Ladungen sind dieselben. Im übrigen differiert, so viel bis jetzt bekannt ist, die Atommasse chemischer Analoge im Minimum um 12 Einheiten (Radioaktinium und Radium B) und im Maximum um 28 Einheiten (Uran X_1 und Radium G). Dabei ändern sich jedoch positive und negative Ladung derart, dass immer die Differenz, gebildet aus der Differenz der positiven Elementarquanten und der Differenz der negativen Elementarquanten der beiden Analogone den Wert 8 ergibt. Die beiden Ladungsdifferenzen betragen im Fall Uran 1 und Radium F 14 und 6; die Differenz der Ladungs-

differenzen ist mithin 14 — 6 = 8. Für Uran 1 und Radium A erhalten wir 10 — 2 = 8, für Ionium und Radium B 8 — 0 = 8. Wie bei den Isotopen, so ist auch bei den Analogonen die Differenz der positiven Elementarladungen stets halb so gross wie die Differenz der Atommassen. Die Atommassen differieren für die Isotope im Minimum um zwei Einheiten und im Maximum (soweit bis jetzt bekannt ist) um acht Einheiten; die Analogone unterscheiden sich in ihrer Atommasse (von Reihe zu Reihe im periodischen System) mindestens um 12 Einheiten; das bekannte Maximum beträgt 28 Einheiten ($Ra\,G - UX_1$; $Ra\,F - U\,1$). Bezeichnen wir die Atomgewichtsdifferenz der Analogone mit $(16 + x)$, wobei x die Werte —4, —2, 0, 2, 4 usw. bis 12 annehmen kann, so beträgt die Differenz der positiven Elementarladungen $(16 + x) : 2$ und die Differenz der negativen Elementarladungen $(16 + x) : 2 - 8$. Das Verhältnis der drei Differenzen aus Atommasse, positiver und negativer Elementarquanten ergibt sich demnach für chemische Analogone als

$$1 : {}^1\!/_2 : \frac{x}{2\,(x + 16)} = 2 : 1 : \frac{x}{x + 16}.$$

Im einfachsten Fall (Minimum derselben Zerfallsreihe) wird das Verhältnis gleich 1 : 0·5 : 0 = 2 : 1 : 0. Es seien die Verhältnisse für einige Analogone noch angeführt:

Ionium-Radium B:	16 :	8 :	0	(= 2 : 1 : 0)
Ionium-Thor B:	18 :	9 :	1	(= 1 : ${}^1\!/_2$: ${}^1\!/_{18}$)
Ionium-Radium D:	20 :	10 :	2	(= 1 : ${}^1\!/_2$: ${}^1\!/_{10}$)
Uran 1-Aktinium A:	24 :	12 :	4	(= 1 : ${}^1\!/_2$: ${}^1\!/_6$)
Aktinium-Aktinium D:	20 :	10 :	2	(= 1 : ${}^1\!/_2$: ${}^1\!/_{10}$)
Radioaktinium-Radium B:	12 :	6 :	—2	(= 1 : ${}^1\!/_2$: $-{}^1\!/_6$)
Uran 1-Radium A:	20 :	10 :	2	(= 1 : ${}^1\!/_2$: ${}^1\!/_{10}$)

Zu erwähnen ist noch, dass in sämtlichen Fällen, in denen die Atommassendifferenz kleiner als 16 (12 oder 14) ist, der Unterschied der negativen Ladungen negativ zu nehmen ist, da in diesen Fällen das Element mit dem niedereren Atomgewicht mehr negative Elementarquanten enthält, während es sonst umgekehrt ist. Zur Bezeichnung der Atommassendifferenz habe ich den Ausdruck $(16 + x)$ und nicht $(12 + x)$ gewählt, und zwar deshalb, weil die Differenz 16 einen besonderen Fall darstellt, bei dem sich ein Analogon aus dem andern ohne Alternation entwickelt, und weil das Minimum durch etwaige Entdeckung eines neuen Radioelements verrückt werden könnte.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass eine Änderung der Masse stets auch eine Änderung der positiven Ladung zur Folge hat, und zwar

derart, dass einer Abnahme der Atommasse um zwei Einheiten eine Abnahme der positiven Elementarladungen um eine Einheit entspricht. Elemente, die bei gleicher Atommasse verschiedene positive und negative Ladungen besitzen, oder solche, die bei verschiedener Atommasse gleiche positive und negative Ladungen aufweisen, dürfte es nicht geben. Dagegen gibt es Elemente mit gleicher Masse, gleicher positiver Ladung und verschiedener negativer Ladung (Uran X_1 und Uran X_2) und solche mit verschiedener Masse, verschiedener positiver aber gleicher negativer Ladung (Radium und Ionium). Ist im letzteren Fall der Unterschied der Atomgewichte gleich 16, so sind die Elemente analog und gehören verschiedenen Reihen, aber der gleichen Gruppe an; ist der Unterschied kleiner, so gehören die Elemente innerhalb derselben *A*- oder *B*-Reihe des periodischen Systems in verschiedene Gruppen. Endlich gibt es Elemente, die sowohl verschiedene Massen als auch verschiedene Ladungen besitzen (Radium und Radium C_1). Herrscht hierbei die erwähnte Beziehung, dass die Differenz der Anzahl negativer Elementarquanten um acht kleiner ist als die Differenz der Anzahl positiver Elementarladungen der beiden Atome, so haben wir chemische Analogone, andernfalls verschiedenwertige Elemente vor uns. In Tabelle 13 sind die möglichen und bekannten Beziehungen betreffs Atommasse und elektrische Ladung zweier Atome fixiert. Der vierte Fall könnte dem fünften sehr gut einverleibt werden, wurde aber besonders hervorgehoben, da er dadurch, dass die beiden Atome dieselbe negative Ladung besitzen, besonders einfach wird. Jedesmal, wenn in einer Zerfallsreihe vier α-Strahler direkt aufeinander folgen, wenn also keine Alternation eintritt und der Zerfall sozusagen auf dem kürzesten Weg vonstatten geht, gelten die durch Tabelle 13 4. festgelegten Beziehungen. (Vgl. auch Tabelle 14.)

4. Radioelemente und periodisches Gesetz. Atombau.

Wenden wir nun die in Tabelle 13 aufgezeichneten Ergebnisse auf Tabelle 12 an. Atome, die denselben Platz, oder besser denselben „Punkt“ einnehmen, sind identisch und bilden homogene Elemente. Die senkrecht untereinander stehenden Elemente sind isotop. Die auf derselben Horizontalen stehenden Glieder sind massengleich und in bezug auf ihre positive Ladung auch ladungsgleich; dagegen besitzen sie verschiedene Anzahl negative Elementarladungen. Endlich besitzen die auf den unter einem Winkel von 150° von rechts unten nach links oben verlaufenden Linien stehenden Elemente gleiche Anzahl negativer Elementarladungen. Bewege ich mich daher auf einer schrägen Linie, der Kurve gleicher negativer Elementarladungen, so ändern sich Atommasse und positive

Tabelle 13.

	Differenz des Atomgewichts zweier Atome	Differenz der positiven Elementarladungen	Differenz der negativen Elementarladungen	Beispiele
1	0	0	0	Identische Elemente. *Th E* u. *Th* E_1; *Ra E* u. *Ac C*; *Ac E*, *Ac* E_1 u. *Ra G*
2	0	0	y ($y = 1, 2, 3$)	*Th B* u. *Th C*; *Ra B* u. *Ac A*; *Ra* C_2 u. *Ra F*; *Ra A* u. *Ac Em*
3	x ($x < 16$) ($x = 2, 4, 6 \ldots 14$)	$\frac{x}{2}$ $\left(\frac{x}{2} < 8\right)$	0	*Ra* u. *Ra A*; *Io* u. *Ra Em*; *Th C* u. *Th D*; *Ra Ac* u. *Ac A*
4	x ($x = 16$)	$\frac{x}{2}$ $\left(\frac{x}{2} = 8\right)$	0	Analogone (spezieller Fall). *U* 2 u. *Ra A*; *Ra Ac* u. *Ra D*; *Ac* u. *Ra* C_2
5	x ($x = 12, 14, 18, 20 \ldots 28$)	$\frac{x}{2}$ $\left(\frac{x}{2} = 6, 7, 9, 10 \ldots 14\right)$	$\frac{x}{2} - 8$ $\left(\frac{x}{2} - 8 = (-2)(-1), 1, 2, 3 \ldots 6\right)$	Analogone (gewöhnlicher Fall). *U* 1 u. *Ra A*; *U* 2 u. *Ra F*; *U* 2 u. *Ac A*; UX_2 u. *Th C*
6	x ($x = 2, 4, 6, 8$)	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	Isotope. UX_1 u. *Th*; *Ms Th* 1 u. *Ac X*; *Ra Em* u. *Ac Em*; *Ra A* u. *Ac* C_1
7	x	$\frac{x}{2}$	y	UX_2 u. *Io*; *Th* u. *Th C*; *Th* u. *Ra E*; *Ac C* u. *Ra G*

Gesamtladung, und zwar derart, dass eine Abnahme der Masse um zwei Einheiten eine Abnahme der Anzahl positiver Elementarquanten um eine Einheit zur Folge hat. Gehe ich von der einen Kurve gleicher negativer Ladungen auf eine andere, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder benütze ich die wagrechte Linie, die Kurve gleicher Atommasse (und gleicher positiver Ladung), oder begehe ich die senkrechte Linie, die Isotopenkurve. Im ersten Fall ändert sich nur die negative Elementarladung, im zweiten Fall dagegen ändern sich sämtliche drei Grössen, und zwar in dem schon erwähnten Differenzenverhältnis $2:1:1$.

Eine Veränderung der Masse hat stets auch eine Veränderung der positiven Ladung zur Folge, da eben die positive Ladung an die Masse gebunden ist. Dagegen erfolgt die Änderung der negativen Ladung ohne Beeinflussung von Masse oder positiver Ladung. Die Masse allein kann sich nicht ändern, ebensowenig die positive Ladung allein, dagegen

kann sich die negative Ladung selbständig ändern, muss es aber nicht (Isotope).

Ordnen wir das periodische System schraubenförmig an, dadurch dass z. B. aus Tabelle 12 ein Zylinder verfertigt würde, derart, dass die Elemente derselben Gruppe senkrecht übereinander liegen, so dass also eine Reihe des periodischen Systems einen vollständigen Umgang beansprucht, so sind alle unmittelbar übereinander liegenden Elemente isotop und die durch grössere Zwischenräume getrennten, senkrecht übereinanderstehenden Elemente sind analog. Die auf derselben Schraubenlinie liegenden Elemente sind diejenigen, die die gleiche negative Ladung haben, und die auf denselben Kreislinien liegenden Elemente sind massengleich.

Es ist nunmehr die Gruppe eines Elementes, die es in einer Reihe des periodischen Systems einnimmt, oder mit anderen Worten die Wertigkeit eines Elements in erster Linie von seiner negativen Ladung und in zweiter von seiner positiven Ladung abhängig. In welche Reihe ein Element kommt, wird dagegen nur von der Masse mit ihrer positiven Ladung bestimmt. Daher können gleichwertige und analoge Elemente gleiche negative Ladung besitzen, wie z. B. Ionium und Radium *B* oder Radiothor und Thor *B*. Atommasse und positive Ladung der Elemente derselben Gruppe sind dagegen stets verschieden, und zwar bei Elementen derselben Zerfallsreihe um wenigstens 16 Einheiten der Atommasse und acht positive Elementarquanten. Diese Minimalwerte innerhalb derselben Zerfallsreihe ergeben sich, wenn vier α-Strahlentransformationen ohne Alternation direkt aufeinander folgen. Treten dagegen beim Zerfall Alternationen ein, so gibt ihre Zahl an (da zwei β-Strahler eine vollständige Alternation bedingen), wievielmal die Differenz der Atommassen vier Einheiten und die Differenz der positiven Elementarladungen zwei Einheiten mehr beträgt als bzw. 16 und 8. Ist diese Differenz aus Anzahl positiver und Anzahl negativer Elementarquanten eines Elements gleich x, so ist die entsprechende Differenz eines Elements derselben Gruppe der nächsten Reihe immer $x - 8$ (der übernächsten Reihe $x - 16$ usf.), da bei der Transformation eines Elements in ein Element derselben Gruppe der nächsten Reihe vier α-Strahlen mehr emittiert werden als doppelte β-Strahlen.

Das periodische System stellt mithin die Abhängigkeit der Materie von zwei Variabeln dar. Diese beiden Variabeln sind einerseits die negative Ladung und andererseits die Masse mit der positiven Ladung. Ändern sich bei einem Atom Atommasse, positive und negative Ladung beliebig, so entsteht ein Element, das in verschiedenen Gruppen liegt, und zwar

entweder in derselben Reihe oder in verschiedenen Reihen, da Masse und positive Ladung sowohl die Stellung eines Elements in der Reihe als auch in der Gruppe bedingen, je nachdem der Unterschied der beiden Massen und positiven Ladungen kleiner oder grösser ist. Ändert sich die negative Ladung allein, so entsteht ein Element der benachbarten Gruppe derselben Reihe. Der Platz innerhalb einer Reihe ist also sowohl durch die negative Ladung als auch durch Masse mit positiver Ladung bestimmt; der Platz innerhalb derselben Gruppe ist nur durch Masse und positive Ladung bedingt. Den Platz eines Elements innerhalb der Plejade bestimmt lediglich die Atommasse. Die Differenz der Ladungsdifferenzen chemischer Isotope beträgt Null, die chemischer Analogone 8, 2·8, 3·8 ... Im ersten Fall sind die Elemente gleichwertig und zeigen chemisch identisches Verhalten; im zweiten Fall haben wir gleichwertige Elemente mit chemisch ähnlichem Verhalten. Hieraus werden wir wohl schliessen dürfen, dass Elemente, deren positive Ladungsdifferenz um $x \cdot 8$ grösser ist als die negative Ladungsdifferenz, gleiche Wertigkeit besitzen. X kann die Werte 0 (Isotope), 1, 2, 3 ... (Analogone) annehmen. Ist die Differenz der Ladungsdifferenzen z. B. $2 + x \cdot 8$, so differieren die Wertigkeiten der Elemente um zwei Einheiten, und zwar besitzt das Element mit der grössern positiven Ladung die höhere Valenz. Ist die erwähnte Differenz zwischen der Differenz der positiven Elementarladungen und der Differenz der negativen Elementarladungen zweier Atome beispielsweise $(-2) + x \cdot 8$, so besitzt das Atom mit der grösseren negativen Ladung eine um zwei Einheiten niederere Valenz als das Atom mit der geringern negativen Ladung. Aus der Tatsache, dass durch eine Änderung der „Ladungsdifferenzendifferenz" um acht Einheiten oder ein ganzes Vielfaches hiervon sich das chemische Verhalten um ein Minimum ändert und die Valenz dieselbe bleibt, können wir wohl entnehmen, dass die Elementarladungen in Gruppen von je acht Einheiten angeordnet sind. Ob diese Gruppen in den Atomen in kleinerer oder grösserer Zahl vertreten sind, hat auf die Valenz keinen Einfluss und bedingt nur ein ähnliches chemisches Verhalten; die Valenz wird vielmehr von den Elementarladungen bestimmt, die keine vollständige Gruppe mehr bilden, und zwar dürfte hier ebenfalls eine Differenz ausschlaggebend sein, diesmal aber die Differenz zwischen der Zahl der positiven Elementarladungen, die keine Gruppe mehr bilden (demnach 1, 2 . . . 7 Einheiten betragen können) und der Zahl der negativen Elementarladungen, die keine Gruppe mehr bilden, da von diesen Elementarladungen immer eine negative eine positive binden könnte. (Über die Beziehung zwischen positiven und nega-

tiven Gruppen ist damit noch nichts ausgemacht und kann vorläufig auch noch nichts ausgemacht werden.)

Es würde somit die Differenz zwischen positiven und negativen Ladungen, die keine Gruppe mehr bilden, bei VI-wertigen Elementen 6 betragen, bei III-wertigen 3 usw. Bei den 0- und VIII-wertigen Elementen finden wir gleichviel positive und negative Elementarladungen (die keine Gruppe bilden) vor. Dass hierbei die 0-wertigen Elemente keine Verbindungen eingehen können, während die VIII-wertigen Elemente welche bilden, wäre in der verschiedenen Stabilität des Gleichgewichtes zwischen positiven und negativen Gruppen zu suchen, die bei den 0-wertigen Atomen sehr gross wäre, bei den VIII-wertigen dagegen weniger gross, so dass eine ganze Gruppe aufgelöst werden kann, wenn Verbindungen eingegangen werden.

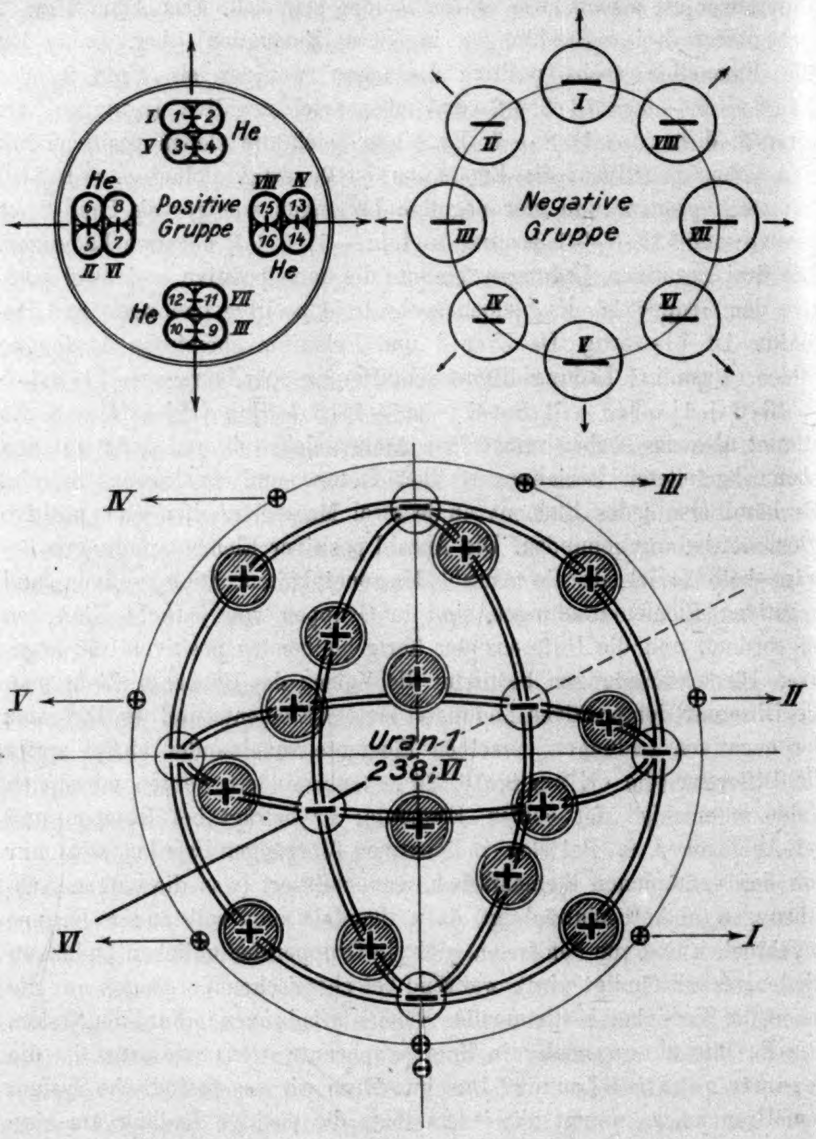
Nehmen wir nun an, Uran 1 habe, da die positive Ladung an die Masse gebunden sein dürfte, pro Atom 119 positive Ladungen. Diese würden 14 Gruppen à 8 Elementarladungen bilden und ausserdem blieben noch 7 Ladungen, die keine vollständige Gruppe mehr bilden könnten. Die Anzahl negativer Gruppen sei unbekannt. Da aber die Differenz der nicht gruppierten positiven und negativen Elementarladungen sechs betragen soll, muss, da die Zahl der positiven nicht gruppierten Ladungen sieben beträgt, die Zahl der nicht gruppierten negativen Ladungen eins sein.

Uran 1 habe demnach 14 positive Gruppen, x negative Gruppen und ausserdem noch eine negative und sieben positive Elementarladungen. Die eine negative Ladung bindet eine positive und somit hat Uran 1 sechs positive Ladungen frei (wenn die Gesamtladung in Betracht gezogen wird $6 + u \cdot 8$, wobei $u = 14 - x$ ist). Uran 1 ist somit VI-wertig. Unter α-Strahlung entsteht Uran X_1. Dieses hat 14 und x Gruppen, fünf positive und eine negative Ladung; die letztere bindet eine positive und somit hat Uran X_1 vier freie positive Ladungen und ist IV-wertig. Es folgt eine β-Strahlen-Transformation. Uran X_2 hat daher fünf positive und null negative Ladungen, abgesehen von den 14 und x Gruppen und ist V-wertig. Bei der folgenden Emission von β-Teilchen muss eine der x Gruppen „angebrochen“ werden, so dass Uran 2 sieben negative Ladungen besitzt, die keine Gruppe bilden. Die sieben negativen Ladungen binden einmal die fünf nicht gruppierten positiven Ladungen und ausserdem noch zwei Ladungen der Gruppe 14. Es bleiben mithin sechs freie positive Ladungen und Uran 2 ist VI-wertig. Uran 1 und Uran 2 sind Isotope. Ihre Ladungen betragen für Uran 1 $14 \cdot 8 + 7$ und $x \cdot 8 + 1$, für Uran 2 $14 \cdot 8 + 5$ und $(x - 1) \cdot 8 + 7$. Die positive

Ladungsdifferenz beträgt $(14 \cdot 8 + 7) - (14 \cdot 8 + 5) = 2$, die negative ergibt sich zu $(x \cdot 8 + 1) - ((x - 1) \cdot 8 + 7) = 2$. Die Differenz der Ladungsdifferenzen ist also 0, wie es für Isotope sein soll. Das Atom Uran 2 geht unter drei α-Strahlungen in Niton (Emanation) über. Daher hat die Emanation sechs positive Ladungen weniger als Uran 2, also $14 \cdot 8 + 5 - 6 = 13 \cdot 8 + 7$ und ebensoviel negative Ladungen wie Uran 2, d. h. $(x - 1) \cdot 8 + 7$. Es binden sich die sieben positiven mit den sieben negativen: die Emanation ist 0-wertig. Polonium (VI, 210) hat zwölf positive und vier negative Ladungen weniger als Uran 2; es besitzt somit $13 \cdot 8 + 1$ positive und $(x - 1) \cdot 8 + 3$ negative Ladungen. Die drei negativen Ladungen binden die eine positive und zwei positive der Gruppe 13. Es bleiben sechs freie positive Ladungen und Polonium ist VI-wertig. Da Uran 2 und Polonium chemische Analogone bilden, muss ihre Ladungsdifferenzendifferenz acht betragen: $[14 \cdot 8 + 5 - 13 \cdot 8 + 1] - [(x - 1) \cdot 8 + 7 - (x - 1) \cdot 8 + 3] = [12] - [4] = 8$. Es stimmt also das soeben entworfene Atommodell voll und ganz mit den oben abgeleiteten Beziehungen über Isotope und Analogone überein. Es hätte also jedes Element an je zwei Masseneinheiten eine positive Elementarladung gebunden. Die Anzahl positiver Elementarladungen beträgt halb soviel als die Anzahl Masseneinheiten. Die positiven und negativen Elementarladungen sind in Gruppen von je acht Einheiten angeordnet, und die Differenz der übrig bleibenden positiven und negativen Elementarladungen bestimmt die Valenz des Elements. Zieht man die Differenz der positiven Ladungen zweier Elemente und die Differenz der negativen Ladungen derselben Elemente voneinander ab, so ergibt die Differenz (die ev. um 8, 16, 24 . . . vermindert werden muss) den Valenzunterschied der beiden Elemente; er beträgt bei Isotopen und bei Analogonen 0. Bei den radioaktiven Vorgängen werden stets nur von den gebundenen Elementarladungen emittiert (was die obigen Ausführungen nicht beeinträchtigt, da nötigenfalls eine vollständige Gruppe angebrochen und von den freien, nicht in Gruppen befindlichen Ladungen wieder vervollständigt wird), während bei chemischen Vorgängen nur die freien, die Wertigkeit bestimmenden Elementarladungen in Funktion treten.

Es bliebe nun noch die Frage zu beantworten: wie gross ist die gesamte negative Ladung? Durchwandern wir das periodische System vom Uran an, so nimmt mit jedem Platz die positive Ladung um eine Einheit ab (ändert sich von Analogon zu Analogon um acht Einheiten), falls keine Alternation eintritt. Es sollen nun die $3 \cdot 3$ Elemente in der Gruppe VIII nur drei Plätze und die Elemente der seltenen Erden nur zwei Plätze in Gruppe III und IV einnehmen (Tabelle 11), dann hat

das periodische System im ganzen 72 Plätze. Helium kommt der Platz 71 (bzw. 2) zu. Würden sich nun die Ladungen von Platz zu Platz so



Schema V.

ändern, dass immer das Element, das um einen Platz weiter links steht, nur eine positive Ladung weniger besitzen würde als das vorausgehende Element, während die negative Ladung dieselbe bliebe, mit anderen

Worten, würden die Elementarladungen sich so ändern, dass keine Alternationen eintreten würden, so hätte das Helium 70 positive Elementarladungen weniger als das Uran, also 119 — 70 = 49. Helium dürfte in

Tabelle 14.

Radioelemente	Atomgewicht	Elektr. Elementarladungen		Gruppen à 8 Elementarquanten		Nichtgruppierte Elementarquanten		Valenz
		positive	neg.	pos.	neg.	pos.	neg.	
Uran 1	238	119	49	14	6	7	1	VI
Uran 2	234	117	47	13	5	13	7	VI
Radium *A*	218	109	47	12	5	13	7	VI
Thor *A*	216	108	46	12	5	12	6	VI
Aktinium *A*	214	107	45	12	5	11	5	VI
Radium C_1	214	107	45	12	5	11	5	VI
Thor C_1	212	106	44	12	5	10	4	VI
Aktinium C_1	210	105	43	12	5	9	3	VI
Radium *F*	210	105	43	12	5	9	3	VI
Uran X_2	234	117	48	14	6	5	0	V
Radium *C*	214	107	46	12	5	11	6	V
Thor *C*	212	106	45	12	5	10	5	V
Aktinium *C*	210	105	44	12	5	9	4	V
Radium *E*	210	105	44	12	5	9	4	V
Uran X_1	234	117	49	14	6	5	1	IV
Thorium	232	116	48	14	6	4	0	IV
Ionium	230	115	47	13	5	11	7	IV
Radiothor	228	114	46	13	5	10	6	IV
Radioaktinium	226	113	45	13	5	9	5	IV
Radium *B*	214	107	47	12	5	11	7	IV
Thor *B*	212	106	46	12	5	10	6	IV
Aktinium *B*	210	105	45	12	5	9	5	IV
Radium *D* u. D_1	210	105	45	12	5	9	5	IV
Thor *E* u. E_1	208	104	44	12	5	8	4	IV
Radium *G*	206	103	43	12	5	7	3	IV
Aktinium *E* u. E_1	206	103	43	12	5	7	3	IV
Mesothor 2	228	114	47	13	5	10	7	III
Aktinium	226	113	46	13	5	9	6	III
Radium C_2	210	105	46	12	5	9	6	III
Thor *D*	208	104	45	12	5	8	5	III
Aktinium *D*	206	103	44	12	5	7	4	III
Mesothor 1	228	114	48	14	6	2	0	II
Radium	226	113	47	13	5	9	7	II
Thor *X*	224	112	46	13	5	8	6	II
Aktinium *X*	222	111	45	13	5	7	5	II
Radiumemanation	222	111	47	13	5	7	7	0
Thoremanation	220	110	46	13	5	6	6	0
Aktiniumemanation	218	109	45	13	5	5	5	0

Anbetracht seiner Atommasse aber nur zwei positive Ladungen besitzen; es hat daher die positive Ladung um 47 Einheiten mehr abgenommen, als bei einer regelmässigen Änderung der Ladung im obigen Sinn der Fall wäre. Diese 47 positiven Einheiten müssen nun offenbar durch ebensoviele negative Einheiten, durch deren Abnahme der alternierende Verlauf durchs System bedingt ist, kompensiert werden. Helium selbst dürfte auf Grund obiger Ausführungen zwei nicht gruppierte negative Ladungen besitzen, die die beiden positiven binden, wodurch die Nullwertigkeit dieses Gases folgt. Ausserdem werden wir annehmen dürfen, dass Helium keine weiteren negativen Ladungen, also keine negativen Gruppen (ebenso keine positiven) besitzt. Demnach dürfte das Uran, da es 47 negative Ladungen weiter besitzt als Helium, 49 negative Ladungen besitzen, und zwar 6 Gruppen à 8 Einheiten und wie wir oben schon ermittelt haben, eine nicht gruppierte negative Elementarladung, die eine der sieben positiven bindet.

Schema V stellt auf Grund der vorhergehenden Erwägungen ein mögliches Atommodell des Uran 1 dar. Es enthält 14 Gruppen à 8 positive und 6 Gruppen à 8 negative Elementarladungen. Der äussere Ring wird von sieben positiven und einer negativen Elementarladung gebildet. Sechs positive Ladungen können somit bei chemischen Vorgängen im Maximum in Funktion treten. Gruppen und Elementarladungen führen komplizierte Bewegungen aus; ein dabei erfolgender Zusammenstoss kann die Demolierung einer Gruppe bewirken: radioaktiver Zerfall; die zerstörte Gruppe wird nach Möglichkeit durch Aufnahme von nicht gruppierten Elementarladungen wieder intakt gemacht: Änderung der durch die Elementarladungen des äusseren Rings bedingten Valenz. Die positive Ladung ist stets an Masse gebunden, die normalerweise zwei Einheiten eng vereinigt zeigt; die Masse einer positiven Gruppe hat 16 Einheiten. Die Unregelmässigkeiten, die die Atomgewichte der Elemente aufweisen, dürften darauf zurückzuführen sein, dass die meisten, vielleicht auch alle Elemente, nicht homogene Masse sind, sondern Isotopenkomplexe, in denen die einzelnen Komponenten in verschiedener Menge vertreten sind, darstellen. Tabelle 14 enthält eine Zusammenstellung der Radioelemente mit Atomgewicht, elektrischer Ladung und Valenz. Zu erwähnen ist noch, dass das entwickelte Atommodell nur den Hauptteil des Atoms betrifft, der wahrscheinlich von einem System negativer Elektronen umgeben ist (Schutzsphäre). —

Die näheren Beziehungen des gegebenen Atombaus zur Chemie des Atoms werden in einer besonderen Arbeit zur Behandlung kommen.

Die Bildungsweise der Chlorhydrine.

I. Mitteilung: Glyzerinchlorhydrine.

Von

L. Smith.

(Eingegangen am 15. 4. 17.)

1. Einleitung.

In Zusammenhang mit den Untersuchungen über „Kationkatalyse" (B. Holmberg[1]) habe ich vor etwa vier Jahren die Zersetzungsgeschwindigkeit einiger Chlorhydrine in alkalischer Lösung bestimmt[2]). Später habe ich die Untersuchung über andere, sowohl neutrale Chlorhydrine als Chlorhydrinsäuren ausgedehnt, so dass insgesamt fünf von der ersteren, sieben von der letzteren Art zur Untersuchung kamen. Von diesen Messungen, die in meiner Dissertation veröffentlicht sind[3]), sollen einige, die nur von kationkatalytischem Gesichtspunkte aus von Interesse sind, an anderer Stelle erscheinen, während hier nur diejenigen, die zur Beleuchtung und einiger Aufklärung der Bildungsweise der neutralen Glyzerinchlorhydrine führten, wiedergegeben werden. Diese letztgenannten Untersuchungen, die, wie ich hoffe, eine präparative und vielleicht auch theoretische Bedeutung haben, wurden ausserdem neuerdings ergänzt mit Versuchen, welche unten mit den früheren zu einem Ganzen zusammengefasst werden.

Wie ich in meiner ersten Mitteilung fand, war für die Reaktion der indifferenten Chlorhydrine mit Alkali eine Nichtübereinstimmung mit dem bimolekularen Schema eigentümlich, welche sich darin äusserte, dass die danach berechneten Koeffizienten im Laufe der Reaktion stark abnahmen, während bei Chlorhydrinsäuren die Reaktion von rein bimolekularem Typus war. Zur Erklärung dieses Verhaltens hatte W. Evans[4]), der schon früher die Zersetzung einiger Chlorhydrine mit Alkali messend verfolgt hatte, hauptsächlich sekundäre Reaktionen mit den Reaktionsprodukten, Neutralsalzen und Oxyden angezogen. Diese Auffassung, in sich

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912) und anderswo, hauptsächlich in derselben Zeitschrift.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 339 (1912).

[3]) Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Afd. 2, Bd. 11 : 2, 1—84.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 337 (1881).

weniger wahrscheinlich, konnte auch experimentell widerlegt werden (siehe unten). Ich habe mich in meiner ersten Mitteilung damit begnügt, eine empirische Gleichung für den Reaktionsverlauf aufzustellen, die in den meisten Fällen (auch bei den von Evans untersuchten) eine ziemlich gute Übereinstimmung gab, und ich wollte damit gleichzeitig die Auffassung ausdrücken, dass der Reaktionsmechanismus ein anderer war als der durch die bimokulare Gleichung ausgedrückte. Diese Auffassung hat sich indessen als nicht haltbar erwiesen.

Wenn bei einer kinetischen Messung die nach der Reaktionsgleichung berechneten Koeffizienten im Laufe der Reaktion abnehmen, muss man sich in der Tat immer zuerst fragen, ob das angewandte „reine" Präparat möglicherweise ein Gemisch von zwei Isomeren gewesen ist, wodurch, wie leicht eingesehen wird, in den meisten Fällen eine Abnahme in beschriebener Weise bewirkt wird. Bei solchen Chlorhydrinen, die einen asymmetrischen Bau haben, liegt diese Möglichkeit vor. Ich habe jedoch in der ersten Mitteilung dieselbe als nicht zutreffend zurückgewiesen, und zwar deswegen, weil das Äthylenchlorhydrin sowohl nach meinen eigenen als nach den Messungen Evans' in dieser Hinsicht mit den übrigen Chlorhydrinen analoge Verhältnisse zeigte, trotzdem hier keine Isomeren vorkommen können.

Da ich von neuem die Arbeit mit den neutralen Chlorhydrinen aufnahm, machte ich zuerst, um die Untersuchung der Glyzerinderivate zu vervollständigen, auch mit dem α-β-Dichlorhydrin einige kinetische Bestimmungen, von welchen als Resultat hervorging, dass das von mir dargestellte und analysierte Präparat eine Zersetzungsgeschwindigkeit hatte, die beinahe 100 (!) mal kleiner als diejenige war, die Evans für seine Substanz gefunden hatte. Die Präparate hatten praktisch denselben Siedepunkt; die Methoden der Darstellung waren jedoch verschieden: Jenes war aus Chlor und Allylalkohol, dieses aus Hypochlorit und Allylchlorid dargestellt. Wenigstens die letztere Methode gibt zu Bildung von zwei Isomeren Gelegenheit. Es war daher in diesem Falle sehr wahrscheinlich, dass, wenn nicht Präparatenverwechselung vorläge, die von Evans zu seiner kinetischen Untersuchung benutzte Substanz wirklich aus einem Gemisch von zwei Isomeren, α-α_1- und α-β-Dichlorhydrin bestanden hat, von welchen das erste eine sehr viel grössere Zersetzungsgeschwindigkeit hatte[1]). Da zugleich bei mehreren von den Substanzen, bei welchen Evans am stärksten abnehmende Konstanten erhalten hatte, die Konstitution sich als nicht sichergestellt erwies, habe ich mit grosser Sicherheit annehmen können, dass die Abweichungen der neutralen Chlorhydrine

[1]) Wie ich vorher gezeigt hatte.

vom bimolekularen Schema jedenfalls zum Teil (vgl. Äthylenchlorhydrin) darin zu suchen wären, dass sie sich sehr schwer in völlig reinem Zustande darstellen liessen.

Für meinen kinetischen Zweck galt es dann zuerst, meine Chlorhydrine in eindeutiger Weise darzustellen, oder die reinen Isomeren aus den direkt gebildeten Gemischen zu isolieren. Dazu brauchte ich aber vor allem die Konstitution der Chlorhydrine sicher bestimmen zu können.

2. Ältere Methoden zur Bestimmung der Konstitution der Chlorhydrine.

Ein Chlorhydrin kann im allgemeinen nach verschiedenen Methoden dargestellt werden, und meistens liegt die Möglichkeit zur gleichzeitigen Bildung von zwei Isomeren vor, so z. B. bei Addition von Hypochlorit an ungesättigte Verbindungen, Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycide oder Glykole. Die Entscheidung in jedem Falle, nach welcher Richtung die Reaktion fortschreitet, ist aus verschiedenen Gründen wichtig, ist auch seit mehreren Jahrzehnten der Gegenstand mancher Untersuchungen gewesen. Ich halte es für überflüssig, hier eine vollständige Historik über diese zu geben; die wichtigsten Namen und einige Andeutungen einerseits über die gewonnenen Resultate, andererseits über die angewandten Methoden mögen genügen.

Verschiedene Regeln sind aufgestellt worden, mit Hilfe welcher man im voraus bestimmen sollte, welche von den Isomeren bei einer gewissen Reaktion gebildet wurden: so z. B. die Regel von Krassuski[1]): Bei Addition von Hypochlorit an Kohlenwasserstoffe geht die Hydroxylgruppe zum wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome, und die Regel von Silva[2]): Bei der Spaltung eines gemischten Äthers mit Chlorwasserstoff wird der Halogen zur kleineren Gruppe addiert. Von theoretischen Erwägungen ausgehend, haben schliesslich A. Michael[3]) und J. Nef[4]) derartige Regelmässigkeiten gefunden und auch experimentell geprüft. Ausserdem sind L. Henry[5]), V. Markownikow[6]), K. Krassuski[7]) und M. Tiffeneau[8]) zu nennen.

[1]) Zitiert nach Chem. Zentralblatt **1901**, I, 995.

[2]) Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 429 (1876).

[3]) Mitteilungen in Ber. d. d. chem. Ges. [z. B. **39**, 2785 (1906)] und im Journ. f. prakt. Chemie [z. B. [2] **60**, 454 (1899)].

[4]) Lieb. Ann. **335**, 191 (1904).

[5]) Mitteilungen vor allem in Bull. Akad. roy. Belgique bis etwa 1906.

[6]) Nach Chem. Zentralblatt **1876**, 2.

[7]) Nach Chem. Zentralblatt **1907**, II, 1319.

[8]) Z. B. Compt. rend. **134**, 774 (1902).

Zu diesen „Regeln“ ist zu bemerken, dass ihr Wert dadurch sehr vermindert wird, da sich ziemlich sicher in den meisten Fällen die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes mit den Versuchsbedingungen ändert. Durch Ungenauigkeit der Identifizierungsmethoden konnte dies bisher im allgemeinen nicht konstatiert werden, vgl. weiter unten. Ein drastisches Beispiel hierauf wurde neuerdings von H. Jörlander[1]) geliefert: Er fand, dass Anisoylfenyloxidoetan bei Behandlung mit Chlorwasserstoff (krystallisierte Verbindungen!) je nach der Beschaffenheit des Lösungsmittels ungleiche Isomeren gab.

Die Identifizierungsmethoden waren teils von physikalischer Art: Bestimmung von Siedepunkten, spez. Gewichten usw., teils von chemischer: Oxydation, Wasserabspaltung, Reduktion usw., wobei spätere Verfasser sich darum bemüht haben, soweit möglich quantitativ zu arbeiten. Von den chemischen Methoden sagt indessen A. Michael[2]) (betreffs eines solchen Falles: Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylenoxyd und Propylenglykol), dass man mit chemischen Hilfsmitteln das Vorhandensein einer kleinen Verunreinigung einer der gebildeten Isomeren nicht beweisen kann. Wenn man nach seinen, an erwähnter Stelle veröffentlichten mit physikalischen Hilfsmitteln gewonnenen Ziffern urteilen soll, scheinen diese letzteren auch nicht befriedigend zu sein.

Eine gute Übersicht über die chemischen Methoden bei den Halogenhydrinen im allgemeinen und die Schwierigkeiten, denen man bei ihrer Anwendung begegnet, haben neuerdings M. Tiffeneau und E. Forneau[3]) gegeben: „Die Bestimmung der Konstitution der Halogenhydrine hat immer so grosse Schwierigkeiten dargeboten, dass heute noch die Struktur der Produkte der Addition von Hypochlorit und Hypojodit zu verschiedenen ungesättigten Verbindungen nicht sichergestellt ist.

Die Oxydationsmethoden, welche zuerst Henry für die Chlorhydrine vorgeschlagen hat, scheinen keine befriedigenden Resultate zu geben; jedenfalls sind sie nicht bei aromatischen Chlorhydrinen zu verwenden, auch nicht bei Jodhydrinen im allgemeinen.

Betreffend die Jodhydrine (weil die meisten Chlorhydrine in Jodhydrine durch Einwirkung von Kaliumjodid verwandelt werden können, sollte eine derartige Reaktion verallgemeinert werden können), scheint Silbernitrat ein ausgezeichnetes Reagenz zu bilden, um die Konstitution

[1]) Dissert. Upsala 1916.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges., loc. cit.

[3]) Bull. Soc. Chim. France [4], XIII, 971 (1913).

für manche unter ihnen klarzulegen; mit den aromatischen Jodhydrinen aber und vielleicht in gleicher Weise mit anderen gibt Silbernitrat oft zu Konstitutionsveränderungen Veranlassung, welches jeden sicheren Schluss unmöglich macht.

Hinsichtlich der Reduktion der Halogenhydrine nach vorangegangener Esterifizierung der Hydroxylgruppe, einer Methode, die von einem von uns für einige Jodhydrine benutzt worden ist, scheint diese ausgezeichnete Resultate zu geben, ihre Anwendung ist jedoch noch nicht generalisiert worden." Die Verfasser erwähnen auch die Reaktion der Halogenhydrine mit einigen Aminen, wobei im allgemeinen der entstehende Aminoalkohol den Stickstoff auf demselben Platz hat, den vorher der Halogen einnahm. Auch hier können jedoch Ausnahmen gefunden werden.

Mit der gegebenen kurzen Übersicht habe ich zeigen wollen, dass überhaupt keine von den bisherigen Methoden zur Bestimmung der Konstitution der Halogenhydrine weder genügend sicher noch allgemein verwendbar ist. Eine solche bietet, soweit ich bis jetzt habe sehen können, die kinetische Bestimmung dar.

3. Die kinetische Methode.

Schon van 't Hoff hat daran erinnert[1]), dass man durch eine kinetische Messung — wie schon beschrieben — in gewissen Fällen entscheiden kann, ob ein vorliegendes Präparat rein oder ein Gemisch von zwei Isomeren ist. Meines Wissens hat jedoch diese Methode bisher keine Verwendung gefunden.

Es war zu erwarten, dass hier — bei den Chlorhydrinen — bei Verwendung dieser Methode ausgezeichnete Resultate erhalten werden sollten, da aus den Vorversuchen — vgl. oben — schon hervorging, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der einen Isomere mehr als hundertmal grösser als der anderen war. Wenn auch andernfalls die Verschiedenheit der Reaktionskoeffizienten nicht so überraschend gross ist, beläuft sie sich jedoch bei vier von mir untersuchten Isomeriepaaren (vier neutrale Chlorhydrinen und vier Chlorhydrinsäuren) niemals minder als auf den dreifachen Wert. (Ich beabsichtige hier nur solche Isomeren, deren Trennung einen praktischen Wert hat, diejenigen also, die durch ein- und dieselbe Reaktion gebildet werden können.) Da der Koeffizient bei nicht allzu grossen oder kleinen Geschwindigkeiten durch einige Parallelversuche (vgl. Tabelle 12) bis auf (weniger als) 1 % genau bestimmt werden kann, ist hierdurch die durchschnittliche Genauigkeit

[1]) van 't Hoff-Cohen, Studien zur Chem. Dynamik (1896, S. 118).

der Methode für die Beurteilung des Reinheitsgrades der Chlorhydrine gegeben. Vielleicht ist durch den speziellen Charakter dieser Reaktion — den Ringschluss — der überaus grosse Einfluss von konstitutiven und konfigurativen Umständen bewirkt, es darf aber nicht daran gezweifelt werden, dass auch bei anderen Verbindungen, mit welchen kinetische Versuche irgendwelcher Art angestellt werden können, die kinetische Methode sich gut bewähren soll.

Die Anwendung der Methode ist ohne weiteres klar. Am einfachsten gestaltet sie sich in dem Falle, wo die Zersetzungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren in reinem Zustande bekannt sind. Man kann ja dann auch durch Extrapolieren zur Zeit $t = 0$ das quantitative Verhältnis der beiden Verbindungen im Gemisch feststellen. Auch ohne Kenntnis dieser kann der Reinheitsgrad geschätzt werden durch Bestimmungen über dem ganzen Gebiete der Umsetzung, also durch den kleineren oder grösseren „Gang" in den Koeffizienten. Bei den neutralen Chlorhydrinen ist hierbei folgendes zu bemerken. Erstens ist auch bei völlig reinen Verbindungen eine genaue Konstanz der Reaktionskonstanten nicht zu erreichen. Sie fallen etwas im Laufe der Reaktion: Bei $^4/_5$ der völligen Umsetzung ist ihr Wert um etwa 10% vermindert im Vergleich zum Wert bei $^1/_5$ der Umsetzung. Zweitens sind die kinetischen Bestimmungen bei ungefähr denselben Konzentrationen sowohl des Chlorhydrins wie des Alkalis auszuführen, weil die kinetische Konstante, wie unten gezeigt wird (Tabelle 4, 5; 21, 22; 23, 24), mit diesen etwas veränderlich ist.

Eine kinetische Bestimmung wird folgendermassen ausgeführt: Man bereitet vom Chlorhydrin eine Wasserlösung (oder Alkohollösung) von bekanntem Gehalt, welche im Thermostat aufbewahrt wird. In ein mit Wasserdampf behandeltes und mit kohlensäurefreier Luft gefülltes Kölbchen wird dann die für z. B. 10·00 ccm der Lösung nötige Menge Lauge hineingelassen nebst die zur Erreichung einer bestimmten Konzentration erforderliche Menge kohlensäurefreies Wasser. Zur Zeit $t = 0$ wird dann durch eine Pipette (nötigenfalls mit kurzer Ablaufszeit: 4—5 Sek.) die Chlorhydrinlösung eingeführt. Die Reaktion wird durch Säure unterbrochen, entweder durch Pipette oder — bei grösserer Geschwindigkeit — in der durch B. Holmberg angegebenen Weise[1]).

Bei einiger Übung ist eine Untersuchung dieser Art auch viel bequemer und leichter in der Ausführung als eine organisch präparative und gibt ohnedies bei den bis jetzt untersuchten Substanzen, wie ich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912).

unten zeigen soll, ungleich schärfere Resultate als die letztgenannten und die physikalischen Methoden.

Der Gang der Untersuchungen war durch den praktischen Zweck gegeben, die reinen Verbindungen — die Glyzerinchlorhydrine — leicht zugänglich zu machen. Es wurde daher teils geprüft, bei welchen von den gewöhnlichen Bildungsweisen diese in reinstem Zustande erhalten werden, teils versucht, wie leicht aus den Gemischen (z. B. den Handelswaren) die Bestandteile, z. B. durch Destillation, rein isoliert werden können.

4. Glyzerinmonochlorhydrine.

a) Monochlorhydrin aus Epichlorhydrin.

Rein, d. h. ohne Beimischung des isomeren β-Glyzerinchlorhydrins, kann diese Verbindung nur durch Addition von Wasser an Epichlorhydrin dargestellt werden.

Soweit man weiss, wird hierdurch keine Umlagerung bewirkt. Diese Methode, bereits von Reboul[1]) angegeben, wurde von Hanriot[2]) etwas näher geprüft.

Da die genannten Autoren in ihren Angaben etwas kurz gefasst sind, teile ich hier die von mir benutzten Versuchsbedingungen mit. Es ist ja ausserdem auch nicht klar, dass unter anderen Umständen ein Monochlorhydrin mit denselben Eigenschaften gebildet wird. 70 g Epichlorhydrin von konstantem Siedepunkt wurden mit $^2/_5$ ihres Volumens Wasser 4 $^1/_2$ Stunden im Bombenrohr von 115—125° erhitzt. Das erhaltene Produkt, welches bei Verdünnung mit viel Wasser keine Fällung gab, enthielt 22 g Epichlorhydrin und etwa 27 g Chlorhydrin. Die Angabe Hanriots, dass der Schluss der Reaktion dadurch angegeben wird, dass das Produkt von viel Wasser nicht gefällt wird, ist demnach nicht derart zu verstehen, dass das Epichlorhydrin vollständig verbraucht ist.

Die Substanz wurde durch 4-malige Destillation von Epichlorhydrin und Glyzerin vollständig gereinigt. Die Analyse ergab:

I. 0·1565 g Substanz verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 13·55 ccm 0·1050-norm. Silbernitrat.

II. 0·2575 g Substanz verbrauchten 22·17 ccm.

I. $Cl = 32{\cdot}24\,\%$; II. $Cl = 32{\cdot}06\,\%$. Ber. $Cl = 32{\cdot}09\,\%$.

Spezifisches Gewicht in zwei verschiedenen Präparaten: I $D_{20} =$

[1]) Ann. Chim. Phys. [3], 60, 5 (1860).

[2]) Ibidem [5], 17, 76 (1879).

1·3216 und II D_{20} = 1·3213. Die von Hanriot gefundenen sind unten angegeben.

Die Zersetzung in alkalischer Lösung wurde teils mit Natron, teils mit Baryt untersucht.

In den Tabellen bedeuten:

a die Anfangskonzentration des Chlorhydrins in Mol/Liter,
b die Anfangskonzentration der Base in g-Äquiv./Liter,
x die Normalität des gebildeten Chlorids oder Molarität des Glyzids,
t die Zeit in Minuten, T die Temperatur,
V das Totalvolumen der Lösungen,
c die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante.

Die Temperatur ist überall gleich 25·0°.

Tabelle 1.

Baryt.

$a = b =$ 0·01352. $V =$ 69·10 ccm.

t	x	c
2	0·00321	11·5
5	0·00578	11·0
12	0·00862	10·8
30	0·01092	10·4

Tabelle 2.

Natron.

$a = b =$ 0·01364. $V =$ 69·93 ccm.

t	x	c
2	0·00336	12·0
5	0·00603	11·6
12	0·00887	11·4
30	0·01110	10·6

Die Konstante ist etwas grösser für Natron als für Baryt, was in Übereinstimmung mit anderswo (vgl. unten) gefundenen Verhältnissen ist. In beiden Fällen nimmt die Konstante um etwa ein Zehntel ab; werden als Abszissen die Reaktionskoeffizienten, als Ordinaten die zugehörigen Umsetzungen in Prozenten, wird die resultierende Kurve beinahe eine Gerade. Dieses ist auch bei Äthylenchlorhydrin der Fall. Ich führe hier eine Tabelle mit Äthylenchlorhydrin an.

Tabelle 3.

Äthylenchlorhydrin und Natron.

$a = b = 0{\cdot}01453$ [1]), $V = 70{\cdot}70$ ccm.

t	x	c
30	0·00319	0·672
71	0·00585	0·654
164	0·00879	0·642
352	0·01103	0·616

Die Abnahme der Koeffizienten im Laufe der Reaktion darf demnach auch bei Glyzerinchlorhydrinen als für die Natur der Reaktion eigentümlich angesehen werden. Es wird dies auch desto wahrscheinlicher dadurch, dass bei Überschuss einer der reagierenden Komponenten der „Gang“ stark vermindert wird.

Bemerkung: Gegen die Versuchsmethode kann der Einwand erhoben werden, dass das Glyzid Chlorwasserstoff addiert, was eine Fehlerquelle bedeuten kann. Nach Unterbrechung der Reaktion enthält die saure Lösung Chlorwasserstoff, welcher dann von Glyzid addiert wird. Ich habe mich indessen bei jedem Chlorhydrin davon überzeugt, dass dieser Fehler zu vernachlässigen ist.

Die Flüchtigkeit der Chlorhydrine übt — wie auch gezeigt wurde — keine bemerkbare Wirkung aus.

Tabelle 4.

Baryt.

$a = 0{\cdot}00810$, $b = 0{\cdot}01464$, $V = 69{\cdot}98$ ccm.

t	x	$a - x$	$b - x$	c
1·5	0·00172	0·00638	0·01292	11·6
4	0·00356	0·00454	0·01108	11·5
8	0·00519	0·00291	0·00945	11·2
23	0·00732	0·00078	0·00732	10·9

Tabelle 5.

Baryt.

$a = 0{\cdot}01736$, $b = 0{\cdot}00932$, $V = 65{\cdot}99$ ccm.

t	x	$a - x$	$b - x$	c
1·5	0·00229	0·01507	0·00703	11·6
3	0·00375	0·01361	0·00557	11·3
7	0·00613	0·01123	0·00319	11·3
14	0·00787	0·00949	0·00145	11·2

[1]) Beim Versuch $t = 30$ war $a = b = 0{\cdot}01427$.

Durch Zusatz von Neutralsalzen konnte ich zeigen, dass sich ihre Wirkung in 0·025-norm. Lösung nur auf etwa 1—2 % belief. Setzte ich Glyzeringlyzid oder Glyzerin zum reagierenden Gemisch, konnte keine Wirkung konstatiert werden. Ich halte es für überflüssig, die diesbezüglichen Tabellen hier anzuführen. Bei meinen weiteren Versuchen mit Monochlorhydrin bin ich auch davon ausgegangen, dass die in der beschriebenen Weise dargestellte Substanz reines α-Monochlorhydrin ist mit der oben angegebenen Zersetzungsgeschwindigkeit.

b) Monochlorhydrin aus Glyzerin.

Die bei weitem wichtigste Methode, Glyzerinchlorhydrin darzustellen, ist auf die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glyzerin gegründet. Hierdurch erhält man ein Gemisch von überwiegendem α- mit wenig β-Derivat, welche durch fraktionierte Destillation getrennt werden. In dieser Weise bereitete Präparate sind — auch neuerdings — zu zahlreichen wissenschaftlichen Zwecken benutzt worden.

Die Darstellung von Monochlorhydrin aus Glyzerin ist mannigfachen Modifikationen unterzogen worden, welche wahrscheinlich zu verschiedenartig zusammengesetzten Produkten führen. Ich wählte zu meinem Versuche die von J. Nivière[1]) vorgeschlagene Methode: Glyzerin wird bei 120—130° mit HCl-Gas gesättigt.

Synthese I: Chlorwasserstoff wurde in 6 Stunden eingeleitet. Aus 500 g Glyzerin wurde 175 g zweimal destillierter Körper gewonnen.

Analyse: 0·1724 g verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 15·61 ccm 0·1004-norm. Silbernitratlösung. Gef.: Cl = 32·24 %. Ber. 32·09 %.

Zersetzungsgeschwindigkeit durch Baryt in Tabelle 6.

Tabelle 6.

$a = b = 0{\cdot}01303$. $V = 68{\cdot}89$ ccm.

t	x	c
2	0·00265	9·81
5	0·00491	9·29
11·8	0·00746	8·72
35	0·00994	7·06

Synthese II: Chlorwasserstoffeinleitung 13 Stunden. Aus 500 g Glyzerin wurden 225 g Chlorhydrin gewonnen.

Analyse: 0·2191 g Substanz verbrauchten 19·63 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: Cl = 31·90 %.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit (Baryt) wird in Tabelle 7 gegeben.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. France [4] 13, 893 (1913).

Tabelle 7.

$a = b = 0{\cdot}01386$. $V = 69{\cdot}60$ ccm.

t	x	c
2	0·00309	10·35
5	0·00559	9·75
12	0·00838	9·19
35	0·01090	7·59

Die Reaktionsprodukte sind von verschiedener Zusammensetzung[1]). Interessant ist der Vergleich mit der Zersetzungsgeschwindigkeit für eine Probe eines „α-Glyzerinchlorhydrins" des Handels (Tabelle 8).

Tabelle 8.

$a = b = 0{\cdot}01395$. $V = 69{\cdot}43$ ccm.

t	x	c
3	0·00361	8·34
10	0·00704	7·30
25	0·00940	5·93
59	0·01082	4·20

Diese enthält viel mehr der symmetrischen Verbindung als die rohen Reaktionsprodukte der Synthesen. Vielleicht ist es in diesem Falle möglich, den Verlauf einer Synthese so zu leiten, dass man die eine Isomere praktisch genommen rein erhält. Es ist dies eine sowohl praktisch als theoretisch wichtige Aufgabe, und hoffe ich, über Versuche in dieser Richtung bald berichten zu können.

c) Addition von Hypochlorit an Allylalkohol.

Diese wurde zuerst von L. Henry[2]) und später von M. Hanriot[3]) bewerkstelligt. Sie sind beide der Auffassung, dass hierbei β-Monochlorhydrin gebildet wird, wobei Hanriot jedoch dieses für nicht völlig sicher hält. (Er fand indessen für diese Verbindung und für die aus Glyzerin dargestellte „β-Verbindung" denselben Siedepunkt.) Henry[4]) will dagegen die Konstitution derselben als bewiesen ansehen (Reduktion), eine Auffassung, die auch R. Wegscheider und F. Zmerzlikar gehabt haben[5]), indem sie in dieser Weise erhaltenes Monochlorhydrin für die Darstellung des symmetrischen Monoacetins benutzt haben.

---

[1]) Hanriot hat (loc. cit.) bemerkt, dass bei Gegenwart von Glyzerin das Monochlorhydrin nicht unzersetzt destilliert werden kann. Vielleicht kann wenigstens zum Teil hierdurch eine Ungleichheit der Produkte verursacht werden.

[2]) Bull. Soc. Chim. France 22, 287 (nach Hanriot).

[3]) Ann. Chim. Phys. [5] 17, 76 (1879).

[4]) Chem. Zentralbl. 1897, I, 741.

[5]) Chem. Zentralbl. 1913, II, 1128.

Bei meiner Darstellung des Chlorhydrins habe ich nach der von Hanriot gegebenen Vorschrift mit einer unbedeutenden von den letztgenannten Autoren angegebenen Veränderung gearbeitet. Das erhaltene Produkt siedete sehr konstant bei 120° (13 mm). Siedepunkt nicht korr., freie Flamme.

Analyse: 0·2305 g Substanz verbrauchten 20·00 ccm 0·1045-norm. Silbernitrat; 0·1944 g gaben 0·1100 g Wasser und 0·2316 g Kohlensäure

	Ber.	Gef.
Cl	32·09 %	32·15 %
H	6·38 „	6·33 „
C	32·58 „	32·49 „

Zuerst wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der gesamten erhaltenen Substanzmenge bestimmt.

Tabelle 9.

Natron.

$a = b = 0{\cdot}01366$. $V = 69{\cdot}96$ ccm.

t	x	c
3	0·00335	7·92
8	0·00596	7·09
15	0·00771	6·32
54	0·01009	3·83

Die gebildete Verbindung hat, wie die Zersetzungsgeschwindigkeit in Tabelle 9 angibt, verglichen mit derselben in Tabelle 8, ungefähr dieselbe Zusammensetzung als das „α-Monochlorhydrin“ des Handels! Es ist freilich nach dem früher Angeführten nicht zweifelhaft, dass das Verhältnis der beiden Verbindungen im Gemisch je nach den Versuchsbedingungen etwas verschieden ist, dass aber zufälligerweise reines β-Chlorhydrin hier gebildet werden soll, muss als wenig wahrscheinlich angesehen werden. Unten habe ich zu zeigen versucht, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Körpers etwa von der Grössenordnung 1 oder vielleicht 0·5 ist.

Dass hier wirklich ein Gemisch vorlag, war durch Destillation leicht zu zeigen. Die Hauptportion wurde durch eine Destillation in zwei Fraktionen geteilt (kleiner Dephlegmator mit fünf Kugeln): teils einige Gramme des am niedrigsten siedenden (I), teils das am höchsten siedende (II, $^2/_3$ der ganzen Menge).

Analyse auf I: 0·1989 g verbrauchten 17·29 ccm 0·1047-norm. Silbernitrat.

Analyse auf II: 0·2714 g verbrauchten 23·46 ccm Silbernitrat.

		Ber.	Gef.
I	*Cl*	32·09 %	32·27 %
II	*Cl*	32·09 „	32·09 „

Zersetzungsgeschwindigkeiten mit Natron.

Tabelle 10.

Fraktion I.

$a = b = 0{\cdot}01346$. $V = 69{\cdot}79$ ccm.

t	*x*	*c*
3	0·00378	9·67
8	0·00668	9·15
15	0·00849	8·47
54	0·01097	6·06

Tabelle 11.

Fraktion II

$a = b = 0{\cdot}01356$. $V = 69{\cdot}88$ ccm.

t	*x*	*c*
3	0·00299	6·96
8	0·00538	6·06
15	0·00706	5·34
54	0·00932	3·00

Es ist deutlich, dass das durch Addition von Hypochlorit zu Allylalkohol erhaltene Produkt ein Gemisch von zwei Isomeren darstellt. Es hat nicht an Versuchen gefehlt [z. B. Wegscheider[1])], die β-Verbindung auf anderen Wegen darzustellen, wobei indessen keine einheitlichen Produkte erhalten worden sind. Ich selber habe bisher bei den zu diesem Zweck angestellten Versuchen kein besseres Glück gehabt.

d) Addition von Chlorwasserstoff zu Glyzeringlyzid.

Soweit ich habe finden können, ist A. Bigot[2]) der einzige, der bisher die Einwirkung von Säuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff usw.) auf Glyzeringlyzid untersucht hat. Er erhielt mit Chlorwasserstoff ein Monochlorhydrin, das bei 125° (8 mm) siedete, und schrieb diesem α-Konstitution zu, ohne hierfür sichere Gründe angeben zu können.

Die Synthese wurde von mir in der folgenden Weise ausgeführt: 9 g Glyzid wurden in absolutem Äther gelöst und trockener Chlorwasserstoff einige Stunden unter Kühlung mit Wasser langsam eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich und teilt sich schliesslich in zwei Schichten. Wenn die untere Schicht nicht mehr zunahm, wurde der

[1]) Loc. cit.
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **22**, 487 (1891).

Gasstrom unterbrochen, wonach nach einigen Stunden der Äther im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde im Vakuum durch festes Kali von dem meisten Chlorwasserstoff befreit. Schon das Rohprodukt zeigte konstanten Siedepunkt: 129° bei 19 mm (nicht korr.).

Analyse der zweimal destillierten Substanz: 0·2447 g entsprachen 21·15 ccm 0·1045-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 32{\cdot}03\,\%$.

Zersetzungsgeschwindigkeit mit Natron.

Tabelle 12.

$a = b = 0{\cdot}01365$. $V = 69{\cdot}95$ ccm.

t	x	c
2	0·00302	10·4
5	0·00550	9·89
15·5	0·00897	9·06
38	0·01093	7·75

Tabelle 13.

$a = b = 0{\cdot}00697$. $V = 145{\cdot}57$ ccm.

t	x	c
4	0·00167	11·3
10	0·00296	10·6
27	0·00445	9·38
70	0·00556	8·09

Diese Tabellen zeigen, dass auch hier kein reines α-Chlorhydrin vorliegt. (Wird c für β-Chlorhydrin $= 1$ gesetzt, kann der Gehalt von diesem zu etwa 10—15 % geschätzt werden.) Ein Vergleich zwischen Tabelle 12 und Tabelle 13 gibt auch an, dass die Konstanten mit der Verdünnung wachsen.

e) Reinigungsversuche.

Der erste Darsteller der beiden isomeren Glyzerinchlorhydrine, M. Hanriot, hat für die α-Verbindung den Siedepunkt zu 139° bei 18—20 mm bestimmt[1]), für die β-Verbindung zu 146° bei demselben Drucke. Von anderen Forschern sind andere Siedepunkte aufgegeben worden: R. Wegscheider und F. Zmerzlikar[2]) 136° bei diesem Drucke, A. Grün und A. Skopnik[3]) 130—131° bei 18 mm usw. Die Abweichungen sind wohl teils aus verschiedenen Versuchsbedingungen, teils aus verschieden zusammengesetzten Präparaten zu erklären, wobei

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **17**, 72 (1879).

[2]) Loc. cit.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3750 (1909).

wahrscheinlich die ersteren am meisten von Belang sind. Selbst habe ich für zwei verschiedene Präparate den Siedepunkt in der folgenden Weise bestimmt: Gewöhnlicher Fraktionierkolben mit weitem Halse stand bis zur inneren Oberfläche in einem Bade von Woods Metall, dessen Temperatur etwa 145—150° betrug. Term. korr., in Dampf.

Reine α-Verbindung (Tabelle 1): 113·5° bei 10·5 mm oder 129° bei 22 mm. Unreine α-Verbindung (Tabelle 8): 115° bei 10·5 mm.

Differenzen von dieser Grössenordnung erhält man oft bei sehr kleinen Veränderungen der Versuchsbedingungen, sie können auch nicht zu Beurteilung des Reinheitsgrades der Präparate benutzt werden. Etwas besser verhält es sich mit den spezifischen Gewichten. Ich fand hier:

Für reine α-Verbindung (Tabelle 1): $D_{20} = 1{\cdot}3215$ (im Mittel).
Für Chlorhydrin Tabelle 15: $D_{20} = 1{\cdot}320$ und $D_0 = 1{\cdot}337$.
„ „ „ 8: $D_{20} = 1{\cdot}3205$.

Hanriot fand: α-Verbindung $D_0 = 1{\cdot}338$, β-Verbindung $D_0 = 1{\cdot}328$. Kleine Verunreinigungen können nicht durch die spezifischen Gewichte entdeckt werden, wohl aber grössere. Inwieweit Hanriot reine α- oder β-Verbindung in den Händen gehabt hat, mag dahinstehen.

Die Reinigungsversuche bezweckten vor allem die Reindarstellung der in überwiegender Menge im Handelsprodukt auftretenden α-Isomere. Wegscheider und Zmerzlikar hatten betreffs dieser gefunden, dass sie durch Destillation von β-Isomere getrennt werden kann. Meine Destillationen wurden mit den im Laboratorium gewöhnlich zu diesem Zwecke benutzten Apparaten vorgenommen.

Da ich zu meinen kinetischen Versuchen nur sehr kleine Mengen Substanz brauchte (einige Gramme), habe ich die Trennungen mit einem gewöhnlichen Claisenkolben angefangen. Um die Genauigkeit der Messungen zu zeigen, teile ich hier die auf jeder Fraktion unter identischen Bedingungen gemachten vier Parallelbestimmungen mit. — Aus 115 g Monochlorhydrin wurden zuerst 55 g abdestilliert (Fraktion I in Tabelle 14), aus Fraktion I wiederum 30 g (Fraktion II), daraus 13 g (Fraktion III), aus welcher zuletzt durch zwei Destillationen 4 g isoliert wurden (Fraktion IV). In Tabelle 14 bedeuten die unter 1, 2, 3 und 4 angegebenen Zahlen die verbrauchten ccm 0·1027-norm. Baryt in jedem Versuche. M = Mittelwert, aus welchem c berechnet worden ist; Cl = Chlorgehalt in Prozenten. Eine Fraktion wurde auf Kohlenstoff und Wasserstoff analysiert:

I	0·1530 g	gaben	0·1845 g	Kohlensäure	und 0·0881 g	Wasser
II	0·1613 g	„	0·1942 g	„	„ 0·0942 g	„

	Gef. I	Gef. II	Ber.
C	32·89 %	32·84 %	32·58 %
H	6·44 „	6·53 „	6·38 „

Tabelle 14.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01329.$

Fraktion	Cl	t	V	1	2	3	4	M	c
I	—	10	68·92	4·47	4·44	4·49	4·50	4·47	7·57
II	31·99	10	84·12	5·69	5·67	5·66	5·69	5·68	8·20
III	32·11	10	85·00	6·00	5·97	5·99	5·98	5·98	8·95
IV	31·78	10	81·22	5·91	5·94	5·92	5·95	5·93	9·72

Eine bessere Vorstellung vom Reinheitsgrad der Fraktion IV gibt vielleicht Tabelle 15.

Tabelle 15.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01404.$ $V = 69{\cdot}51$ ccm.

t	x	c
2	0·00320	10·53
5	0·00588	10·26
12	0·00867	9·58
35	0·01121	8·06

Die reinste in dieser Weise erhaltene Fraktion entspricht etwa dem rohen Gemisch in Tabelle 7! Ein nicht viel besseres Resultat erhielt ich, wenn ich statt des Claisenkolbens einen kleinen Dephlegmator mit vier Kugeln (15 cm hoch) benutzte. Es war hier offenbar notwendig, besser wirkende Fraktionieraufsätze zu verwenden.

Unter den vorhandenen verschiedenen Modifikationen derselben habe ich anfangs einen modifizierten Hempelschen Aufsatz gewählt, welcher nach den Angaben der Literatur auch für Vakuum verwendbar ist. Das innen 2 cm weite, unten zu einer Kugel erweiterte Rohr war — von Kugel bis Ansatzrohr — 34 cm lang und zu $^3/_4$ mit Glasperlen gefüllt. Mit diesem Apparat wurde aus 400 g Rohprodukt, dessen Zusammensetzung etwa durch den Wert $c = 10{\cdot}0$ bei $a = 0{\cdot}014$ und $t = 2$ angegeben wird, ungefähr ein Drittel vom leichtflüchtigsten Anteile abdestilliert und dann die Zusammensetzung bestimmt.

Analyse: 0·1714 g verbrauchten 15·29 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 31{\cdot}76$ %.

Tabelle 16.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01458$. $V = 70{\cdot}18$ ccm.

t	x	c
2	0·00342	10·51
5	0·00620	10·15
12	0·00906	9·38
35	0·01170	7·96

Ein Vergleich zwischen den beiden Werten auf c, 10·0 und 10·51, ergibt den erreichten sehr kleinen Grad von Reinigung. Da in diesem Falle der Aufsatz auch aus anderen Rücksichten unvorteilhaft war, ging ich mit einem Rohre nach Le Bel-Henninger[1]) weiter (sechs Kugeln): Aus 200 g Gemisch (Zusammensetzung nach Tabelle 16) wurden zuerst 90 g und aus diesen 36 g isoliert.

Analyse des erhaltenen Produktes: 0·1873 g verbrauchten 16·93 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 32{\cdot}18\,\%$. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17.

Baryt.

$a = b = 0{\cdot}01429$. $V = 69{\cdot}94$ ccm.

t	x	c
2	0·00342	11·01
5	0·00618	10·66
12	0·00910	10·22
35	0·01177	9·34

Wie ersichtlich, haben wir hier eine nur wenig (vielleicht 5 % oder etwas mehr) verunreinigte α-Verbindung. Man muss demnach annehmen, dass es möglich ist, aus Glyzerinchlorhydrin wenigstens die genannte Isomere durch Destillation rein darzustellen. Die Schwierigkeit ist, zu konstatieren, dass die andere Isomere verschwunden ist, und bisher liegt zu diesem Zwecke keine andere Methode vor als die hier benutzte.

Ich habe es nicht gedacht, in diesem Zusammenhange über die Eigenschaften der reinen β-Verbindung berichten zu können, wollte durch die folgenden Versuche nur zu einer Vorstellung über ihre Zersetzungsgeschwindigkeit gelangen, um die schon erhaltenen Resultate besser deuten zu können.

[1]) Von Hanriot selbst zur Darstellung der „reinen" Glyzerinchlorhydrine benutzt.

Beim Versuche mit dem Hempelschen Aufsatze ergaben die im Kolben zurückbleibenden 25 g, nach gebührender Reinigung, eine alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit, die derjenigen des „α-Chlorhydrins" des Handels sehr nahe kam (vgl. Tabelle 8), also vielleicht von β-Chlorhydrin etwa $^1/_3$ der Gesamtmenge enthielt[1]).

Da die Isolierung der reinen β-Isomere durch Destillation aus dem synthetischen Produkt, wenn nicht unmöglich, so doch sehr zeitraubend sein muss, und man ausserdem Gefahr läuft, dass Zersetzungen gerade in den höchstsiedenden Anteilen eintreten sollen, habe ich die Verwendbarkeit einer anderen Anreicherungsmethode versucht. Behandelt man nämlich das rohe Reaktionsprodukt mit einer zur Zerstörung des totalen Chlorhydrins unzureichenden Menge Kali und entzieht dem Rückstand das übrig gebliebene Chlorhydrin, muss in diesem der Gehalt an β-Verbindung gesteigert sein.

Ich versetzte also das aus Glyzerin erhaltene Produkt (mit Äther gemischt) mit der Hälfte der äquivalenten Menge festem Kali unter Turbinieren und Kühlen. Das Turbinieren wurde über Nacht fortgesetzt. Nach schwacher Erwärmung des Produktes wurde schliesslich das Kaliumchlorid abgesaugt und gewaschen und die Lösung fraktionierter Destillation unterworfen. Ich erhielt etwas weniger als die theoretische Menge des Chlorhydrins zurück, welches etwas mehr von der β-Verbindung enthielt als der durch Tabelle 8 gegebenen Zusammensetzung entspricht: $c = 7{\cdot}65$, $t = 3$ und $a = 0{\cdot}01323$. Durch erneuerte Behandlung des Destillats mit Kali (50 %, der erforderlichen Menge) gelangte ich zu einem Produkt mit folgendem Geschwindigkeitskoeffizienten[2]):

Tabelle 18.

$a = b = 0{\cdot}01419$. $V = 69{\cdot}87$ ccm.

t	x	c
4	0·00397	6·84
11	0·00669	5·71
30·2	0·00902	4·07
110	0·01044	1·78

Während man demnach durch Behandlung mit Kali in beschriebener Weise etwa die Hälfte der benutzten Menge angereichert erhält, erreicht man mit dem Le Bel-Henninger Aufsatze — mit einer Destillation — zwar eine entsprechende Anreicherung aber mit weniger Ausbeute.

[1]) C für β-Chlorhydrin zu 1 geschätzt! Vgl. unten!

[2]) Die Analyse zeigte einen Wassergehalt von etwa 5 %, was jedoch hier von keinem Belang ist.

Aus 100 g Gemisch, das, wie oben, etwas mehr β-Verbindung als dasjenige in Tabelle 8 enthielt, isolierte ich 12 g des schwerflüchtigsten Teiles.

Analyse: 0·2193 g entsprachen 19·47 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat. Gef.: $Cl = 31 \cdot 61\,\%$.

Die alkalische Zersetzung zeigt Tabelle 19.

Tabelle 19.

Baryt.

$a = b = 0 \cdot 01438$. $V = 70 \cdot 02$ ccm.

t	x	c
4	0·00379	6·22
13	0·00682	4·83
36	0·00900	3·23
106	0·01041	1·72

Die Zusammensetzung dieses Produktes weicht nicht viel von demjenigen in Tabelle 18 ab. Stellt man aus x und c graphisch eine Kurve dar, so ersieht man vom Verlauf derselben, dass die letzten Werte sich denjenigen der reinen β-Verbindung nähern. Ich habe aus dieser Tabelle c für dieselbe zu 0·5—1 geschätzt. Es bietet dies Verfahren zweifellos einen Weg zur Darstellung des β-Chlorhydrins. — Da ich aber nun weiter ging und von neuem zersetzte, zeigte es sich, dass die Verhältnisse etwas mehr kompliziert waren; so dass, trotzdem die Versuchsbedingungen mit den vorigen beinahe identisch waren, das resultierende Produkt eine viel höhere Zersetzungsgeschwindigkeit zeigte als dasjenige, von welchem ich ausgegangen war. Die Zusammensetzung entsprach der folgenden Tabelle.

Analyse: 0·1470 g verbrauchten 13·04 ccm 0·1004-norm. Silbernitrat: $Cl = 31 \cdot 58\,\%$.

Tabelle 20.

Baryt.

$a = b = 0 \cdot 01437$. $V = 70 \cdot 01$ ccm.

t	x	c
4·5	0.00521	8·79
12	0·00837	8·09
26	0·01035	6·89
46	0·01124	5·43

Nach diesem Resultate habe ich es als nötig angesehen, die alkalische Zersetzung der Glyzerinmonochlorhydrine von präparativem Gesichtspunkte aus einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

5. Glyzerindichlorhydrine.

a) Addition von Chlor zu Allylalkohol.

Die Vereinigung wurde ausgeführt in ungefährer Übereinstimmung mit den Angaben von H. Hübner und K. Müller[1]). Sie legen Gewicht darauf, dass der Allylalkohol gut getrocknet ist. Ich fand, dass die Handelsware zu diesem Zweck direkt benutzt werden kann. Das erhaltene Produkt wurde zuerst mit Kali in Vakuum gesetzt, dann mit wenig Wasser gewaschen und rektifiziert. 100 g Allylalkohol geben 60—70 g destilliertes Chlorhydrin, unabhängig davon, ob man Lösungsmittel (CCl_4) für den Alkohol oder kein solches verwendet. Siedepunkt: 184·9—185·4° bei 769 mm (korr.) (Hübner und Müller: 184°). $D_{20} = 1{\cdot}359$.

Analyse: 0·1661 g verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 24·44 ccm 0·1051-norm. Silbernitrat und 0·3687 g gaben 0·1616 g Wasser und 0·3770 g Kohlensäure.

	Cl	*C*	*H*
Ber.:	55·00 %	27·92 %	4·69 %
Gef.:	54·84 „	27·89 „	4·90 „

Die Frage, inwieweit das durch Addition von Chlor an Allylalkohol erhaltene Produkt einheitlich ist [Brom gibt mit Allylalkohol zwei Isomeren[2])], ist durch die kinetischen Tabellen entschieden. Die Verwendbarkeit des alkalimetrischen Titrierens wurde, wie im vorigen Falle, durch besondere Versuche untersucht. Es mag als überflüssig angesehen werden, dieselben hier anzuführen.

Versuche mit Baryt.

Tabelle 21.

$a = b = 0{\cdot}03329$. $V = 29{\cdot}57$ ccm.

t	*x*	*c*
20	0·00672	0·38
52	0·01208	0·33
115[3])	0·01669	0·33
300	0·02638	0·38

Tabelle 22.

$a = b = 0{\cdot}00827$. $V = 119{\cdot}61$ ccm.

t	*x*	*c*
64	0·00156	0·44
114	0·00236	0·42
340	0·00437	0·40
910	0·00648	0·48

Die Koeffizienten nehmen erst ab, um gegen Ende zu steigen. Da die Zersetzungsgeschwindigkeit des α-α_1-Dichlorhydrins etwa 150 mal grösser ist, ist es klar, dass das von mir dargestellte Präparat nur

[1]) Lieb. Ann. **159**, 179 (1871).
[2]) A. Bigot, Ann. Chim. Phys. [6] **22**, 445 (1891).
[3]) In diesem Versuche $a = 0{\cdot}03099$, $V = 28{\cdot}61$ ccm.

Spuren dieser Verbindung enthalten kann. Dass der Koeffizient am Ende eine steigende Tendenz anzeigt, hängt wohl davon ab, dass das gebildete Epichlorhydrin selbst mit Alkali reagiert, oder vielleicht erst Wasser addiert und dann von Alkali zersetzt wird. Übrigens kann vielleicht Alkali auch unter direktem Ersatz von Chlor durch Hydroxyl einwirken. — Die angeführten Tabellen zeigen auch, dass eine verdünnte Lösung eine grössere Konstante bewirkt.

b) Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Epichlorhydrin.

Von Anfang an ist man damit einverstanden gewesen, dass hier ein einheitliches Produkt, α-α_1-Dichlorhydrin, gebildet wird. Schon M. Reboul[1]), der zuerst diese Methode benutzte, machte die Bemerkung, dass dasselbe einen sehr konstanten Siedepunkt zeigte, was auch H. Hübner und K. Müller[2]) auffiel, welche schreiben: „Man hat selten Verbindungen, die beständiger sieden als diese". Als bewiesen durfte ihre Konstitution bis jetzt nicht angesehen werden.

Hübner und Müller (loc. cit.) haben die Synthese beschrieben. Epichlorhydrin wird zuerst mit konzentrierter Salzsäure, dann mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt, dann wird gewärmt, ausgesalzt, getrocknet und schliesslich destilliert. Folgende Methode gab auch ein gutes Resultat: Zu $2^1/_2$ Volumen konzentrierter Salzsäure, mit kaltem Wasser gekühlt, wurde 1 Volumen Epichlorhydrin langsam zugesetzt. Nach einer Viertelstunde verdünnte ich mit Wasser und extrahierte einige Male mit Äther. Epichlorhydrin gibt in dieser Weise etwa sein gleiches Gewicht Dichlorhydrin. Siedepunkt 175·5—176·0° (Term. korr. in Dampf) bei 773 mm. Analyse: 0·2066 verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 30·51 ccm 0·1047-norm. Silbernitrat, und 0·1135 gaben bei Verbrennung 0·0496 g Wasser und 0·1157 g Kohlensäure.

	Cl	*C*	*H*
Ber:	55·00 %	27·91 %	4·69 %
Gef.:	54·83 „	27·80 „	4·89 „

Die Tabellen 23 und 24 zeigen die Zersetzungsgeschwindigkeit in alkalischer Lösung. (Vgl. S. 738.)

Die Koeffizienten zweiter Ordnung sind in Anbetracht der grossen Geschwindigkeit tadellos, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Messungen beinahe nur auf der späteren Hälfte der Umsetzung liegen, und dass daher diese Substanz, wenn die Reaktion in ihrem ganzen

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **60**, 5 (1860).
[2]) Lieb. Ann. **159**, 176 (1871).

Versuche mit Natron.

Tabelle 23.

$a = b = 0.01310$. $V = 69.49$ ccm.

t	*x*	*c*
1	0·00642	73·3
2	0·00867	74·7
3·5	0·01013	74·4
7	0·01135	70·7

Tabelle 24.

$a = b = 0.006545$. $V = 144.88$ ccm.

t	*x*	*c*
1	0·00226	80·5
2	0·00330	77·9
5	0·00468	76·7
10	0·00547	77·7

Verlaufe untersucht werden konnte, vielleicht auch dasselbe Abnehmen der Koeffizienten darbieten sollte wie die übrigen Chlorhydrine. Die Konstanten sind auch wie anderswo grösser mit steigender Verdünnung.

Man muss es als ziemlich sicher ansehen, dass das aus Epichlorhydrin und Salzsäure — in der beschriebenen Weise — bereitete Dichlorhydrin reine α-α_1-Verbindung ist, denn schon Spuren der Isomere sollten in der Konstante bemerkbar sein wegen des sehr viel kleineren Wertes derselben für die α-β-Isomere.

c) α-α_1-Dichlorhydrin aus Glyzerin.

Ich untersuchte hier nur das Handelsprodukt, welches jedenfalls aus Glyzerin hergestellt ist. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glyzerin in Eisessiglösung sollen zwei Verbindungen gebildet werden. Während einige Verfasser [B. Tollens[1]), Müller und Hübner[2])] diese mit den beiden isomeren Dichlorhydrinen identifizieren und dasselbe mit Analysen beweisen wollten, ist es V. Markownikoff[3]) gelungen, aus den höher siedenden Fraktionen, die langsamer mit Alkali reagieren, ein Acetodichlorhydrin zu isolieren. Er hat auch durch Oxydationsversuche zu zeigen versucht, dass sich kein α-β-Dichlorhydrin in den Reaktionsprodukten befindet. Wahrscheinlich enthält der zwischen 174—184° siedende Teil alle diese Verbindungen.

Zersetzungsgeschwindigkeit durch Natron.

Tabelle 25[4]).

$a = b = 0.007624$. $V = 116.55$ ccm.

t	*x*	*c*
2	0·00405	74·1
3	0·00480	74·2
5	0·00546	66·4
9	0·00623	65·4

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 174 (nach Markownikoff).

[2]) Loc. cit.

[3]) Lieb. Ann. 208, 352 (1881).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 355 (1912).

Andere Versuche gaben auch eine Konstante, die durchschnittlich etwa 10 % niedriger war als diejenigen der Tabellen 23 und 24. Welche Verunreinigung, die im Produkte enthalten ist, lässt sich ohne Kenntnis der Darstellungsmethode nicht sagen. Die Analyse ergab: 0·1381 g verbrauchten 21·24 ccm 0·1000-norm. Silbernitrat.

Cl: Gef. 54·54 %; Ber. 55·00 %.

d) Addition von Hypochlorit an Allylchlorid.

Über die Konstitution der bei dieser Reaktion entstehenden Verbindung ist man verschiedener Ansicht gewesen. H. von Gegerfelt[1]) scheint die ersten Versuche auf diesem Wege gemacht zu haben. Da das gebildete Rohprodukt ziemlich vollständig zwischen 180—183° destillierte, hat er den Schluss gezogen, dass die α-α_1-Isomere, praktisch genommen, nicht anwesend war. L. Henry[2]) hat dasselbe zu α-β-Dichlorpropionsäure oxydiert, wodurch ihre Konstitution als bewiesen angesehen wurde. Später erwidert Henry[3]) auf eine Bemerkung von M. Tiffeneau[4]), dass es nicht ausgeschlossen sei, dass bei der Vereinigung dieser Körper auch α - α_1 - Verbindung gebildet werde. Doch wäre es wahrscheinlich wegen des Einflusses des schon vorhandenen Chlors, dass die Hydroxylgruppe hauptsächlich an die CH_2-Gruppe angelagert werde.

Die Synthese wurde nach der Beschreibung Gegerfelts ausgeführt. Das Rohprodukt siedete beinahe ohne Rückstand binnen zwei Graden, und dasjenige, welches zur untenstehenden Tabelle Verwendung fand und noch zweimal destilliert worden war, bei 182—182·5° (776 mm. Term. korr., in Dampf). Es hatte neutrale Reaktion.

Analyse: 0·1675 g verbrauchten 24·74 ccm 0·1047-norm. Silbernitrat)

Cl: Ber. 55·00 %; Gef. 54·84 %.

Tabelle 26.

Natron.

$a = b = 0·01347$. $V = 69·80$ ccm.

t	*x*	*c*
4	0·00476	10·1
12	0·00524	3·94
60	0·00624	1·07
418	0·01001	0·514

[1]) Lieb. Ann. **154**, 247 (1870).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 414 (1874).
[3]) Zentralblatt **1902**, I, 1316.
[4]) Zentralblatt **1902**, I, 1092.

Das Resultat ist unzweideutig. Wird zu $t = 0$ extrapoliert, so ist $c_0 = 25$, was etwa $^1/_3$ ($^{25}/_{78}$) α-α_1-Dichlorhydrin entspricht. Schon vorher hat Evans (vgl. oben) die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Additionsproduktes mit Natron bestimmt. Ich führe hier seine Bestimmung an.

Tabelle 27.

Nach Evans.

t	$\frac{x}{a-x}$	c
0·5	0·1514	30
1	0·2755	27
2	0·4738	23
3	0·6642	22
5	0·9574	19
7	1·190	17

Evans findet selbst durch Extrapolieren $c_0 = 32$, was in guter Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Werte steht. Wie dann die Nichtübereinstimmung zwischen den Konstanten bei halber Umsetzung, hier kleiner als 1, bei ihm etwa 18, erklärt werden soll, mag dahinstehen. Ein Vergleich mit dem Wert für reines α-β-Dichlorhydrin macht es wahrscheinlich, dass die von mir gefundenen Konstanten richtig sind[1]).

Aus Obenstehendem ist es klar, nach welchen Richtungen diese Untersuchungen fortgesetzt werden: Ich beabsichtige teils den Abschluss mit den Glyzerinchlorhydrinen und einigen Derivaten derselben, ferner habe ich mir vorgenommen, auch eine gleichartige, ziemlich vollständige Untersuchung mit einigen anderen Chlorhydrinen zu machen, mit denen die Arbeiten schon im Gang sind.

[1]) *Bemerkung:* Die Messungen Evans über Monomethyl-, asymmetrisches Dimethyl- und Trimethyläthylenchlorhydrin beweisen, dass die untersuchten Produkte auch Gemische, aber keine einheitlichen Verbindungen sind.

Lund, Chemisches Laboratorium der Universität.
Januar 1917.

Über den Begriff der chemischen Elemente.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 15. 5. 17.)

Kürzlich hat F. Paneth[1]) folgende Begriffsbestimmung der chemischen Elemente vorgeschlagen[2]): „Ein Element ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann. Stoffe, die dieser Definition genügen, gelten als ein und dasselbe Element, wenn sie, einmal miteinander gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können.“ Durch diese Begriffsbestimmung wird ausgedrückt, dass die sogenannten isotopen Elemente als ein Element zu betrachten sind. Von einem solchen Element gibt es dann verschiedene Arten, welche in der Regel durch das Atomgewicht und durch die radioaktiven Eigenschaften unterschieden werden können. Für einen Teil dieser Arten besteht ferner grundsätzlich (wenn auch die wirkliche Ausführung sehr schwierig sein wird) die Möglichkeit, sie auf physikalischem Weg (z. B. durch Diffusion) in zwei oder mehrere Stoffe zu zerlegen. Daher gründet Paneth seinen Elementbegriff auf die Unzerlegbarkeit durch chemische Verfahren. Er schlägt hierdurch eine sehr einschneidende Änderung des bisherigen Elementbegriffs vor und sucht sie insbesondere auch vom Standpunkt des Chemikers zu rechtfertigen. Bedenken gegen die Panethsche Darstellung sind bereits auf Grund seiner vorläufigen Veröffentlichungen von Fajans und Lembert[3]) geltend gemacht worden, welche (im wesentlichen den bisherigen Anschauungen der Chemiker entsprechend) ein Element folgendermassen definieren[4]): „Ein chemisches Element ist ein Stoff, der durch physikalische und chemische Methoden nicht zerlegt wurde und nicht als Gemisch anderer Stoffe erkannt worden ist.“ Trotzdem wird es nicht überflüssig sein, auf die Frage näher einzugehen, ob die Panethsche Begriffsbestimmung wirklich den Bedürfnissen der Chemiker entspricht[5]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 171 (1916).

[2]) A. a. O. S. 198.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **95**, 331 (1916).

[4]) S. 335.

[5]) Die nachfolgenden Darlegungen habe ich im wesentlichen bereits in der

Den Standpunkt der Chemie stellt Paneth im wesentlichen in folgender Weise dar:

1. Ein von Ostwald formuliertes Naturgesetz sagt: Wenn zwei Stoffe bezüglich einiger Eigenschaften übereinstimmen, so tun sie es auch bezüglich aller übrigen.

2. Dieses Naturgesetz ist durch die Entdeckung der Isotopie ungültig geworden. Vollständige Übereinstimmung fast sämtlicher Eigenschaften schliesst nicht aus, dass in einzelnen anderen Unterschiede konstatierbar sind. Es ist daher berechtigt, Stoffe, die sich nur in einigen Eigenschaften unterscheiden, als einen Stoff zu betrachten.

3. Durch Mischung von Isotopen kann man beliebig viele neue Stoffe erhalten, die nicht mehr getrennt werden können. Da ein Element ein Stoff ist, der nicht weiter zerlegt werden kann, ist jedes solches Gemisch ein eigenes Element, wenn man verlangt, dass die Eigenschaften eines Stoffes völlig identisch sein müssen. Der Satz, dass Elemente unerschaffbar sind, wird dadurch hinfällig und der Elementbegriff entwertet.

4. Diese Schwierigkeit kann nicht dadurch umgangen werden, dass man solche Gemische als Legierungen aus der Reihe der Elemente ausscheidet und als Elemente nur einheitliche Stoffe anerkennt, weil wir beispielsweise von keinem Blei mit Sicherheit sagen können, dass es einheitlich sei. Man würde also die Definition der Elemente auf eine Eigenschaft gründen, die nicht festgestellt werden kann, und das wäre ein arger Rückschritt.

5. Bei der unter 4. erwähnten Auffassung müsste man sofort für die chemisch nicht mehr zerlegbaren Stoffe eine neue Bezeichnung einführen, da der Begriff der chemisch nicht weiter zerlegbaren Stoffe durch die Entdeckung der Isotopen nichts von seiner Wichtigkeit für die Chemie eingebüsst hat.

6. Daher sind zwei Elemente mit demselben Namen zu bezeichnen, wenn sie, einmal gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können. Hierdurch wird erreicht: α. dass der Satz von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elemente nicht aufgegeben werden muss; β. dass die Zahl der chemischen Elemente genau angebbar ist; γ. dass das Spektrum ein Merkmal des chemischen Elements bleibt; δ. dass dadurch die Gleichheit des elektrochemischen Verhaltens ausgedrückt wird. Dem steht als Nachteil gegenüber, dass ein Element nicht mehr ein bestimmtes Atomgewicht hat. Demgemäss ist in Atom-

Wechselrede ausgesprochen, die sich an einen Vortrag Paneths in der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien am 11. Januar 1916 anschloss.

gewichtstabellen z. B. nicht mehr *Ra G* = 206·0 aufzuführen, sondern bloss beim Blei darauf aufmerksam zu machen, dass das Atomgewicht wechselnde Werte zeigen kann, falls das Blei aus Uranmineralien stammt.

7. Der Satz von Dalton, dass die letzten Teilchen aller homogenen[1]) Stoffe völlig gleich seien, ist unrichtig.

8. Die radioaktiven Eigenschaften haben für den Chemiker nur geringe Bedeutung[2]).

9. Selbst wenn es gelingen sollte, bei Isotopen chemische Unterschiede zu finden, würden sie zu einem Element zusammenzufassen sein, da zwischen ihnen eine Ähnlichkeit höherer Ordnung besteht.

Diese Panethschen Gesichtspunkte sind im folgenden mit den hier gebrauchten arabischen Ziffern bezeichnet.

Durch seine Definition der Elemente entfernt sich Paneth vor allem von dem Begriff des Stoffes, der in der Chemie schon lange grundlegend ist; die Elemente sind ja nur eine besondere Klasse von Stoffen. Von einem Stoff im Sinn der Chemie verlangt man zweierlei: 1. dass er unter gleichen Bedingungen (einschliesslich Herstellung des gleichen Aggregatzustandes, bzw. der gleichen polymorphen Form) in jeder Beziehung gleiche „innere"[3]) Eigenschaften hat[4]); 2. dass er eine ganz bestimmte chemische Zusammensetzung hat; durch diese letztere Forderung sind die Lösungen im weitesten Sinn oder, wie man früher auch sagte, die Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen, welche (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) die Bestandteile in jedem beliebigen Verhältnis enthalten können, aus der Zahl der chemischen Stoffe ausgeschieden. Die Forderung einer bestimmten Zusammensetzung hat man festgehalten, obwohl die so definierten chemisch reinen Stoffe wahrscheinlich in Wirklichkeit gar nicht existieren, sondern bestenfalls mit grosser Annäherung hergestellt werden können[5]). Gerade diese Idealisierung der wirklichen Verhältnisse hat sich als ausserordentlich nützlich erwiesen. Beide Merkmale eines Stoffs gibt Paneth bei seiner Elementdefinition auf.

I. Gleichheit der Eigenschaften desselben Stoffs. Bei der Aufgabe dieser Forderung für den Stoffbegriff stützt sich Paneth auf den unter

---

[1]) Homogen ist hier im Sinn von chemisch homogen zu nehmen. Denn für Lösungen hat Dalton die Gleichartigkeit der Teilchen nicht behauptet.

[2]) Paneth, S. 188.

[3]) D. h. abgesehen von zufälliger Form, Lage, Geschwindigkeiten u. dgl.

[4]) Vgl. z. B. Horstmann, Theor. Chemie (Graham-Otto 1[3]), S. 5–6 (1885); Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, S. 11 (1900).

[5]) Wald, Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 609 (1896).

1. angeführten, von Ostwald ausgesprochenen Satz. Ostwald hat auf diese Formulierung keineswegs so viel Wert gelegt als Paneth. Sie findet sich nur in der von Paneth zitierten 3. Auflage des Grundrisses der allgemeinen Chemie (1899), aber weder in der zweiten, noch in der vierten[1]. Übrigens ist dieser Satz völlig einwandfrei, wenn man ihn richtig versteht; dann führt er aber auch nicht zu dem von Paneth (2.) gezogenen Schluss. Man kann aus der Übereinstimmung einiger Eigenschaften auf die Übereinstimmung aller mit jener nicht unbedingten Sicherheit schliessen, die einem derartigen Induktionsschluss zukommt, wenn man die zu prüfenden Eigenschaften passend wählt, aber keineswegs, wenn man 3—4 Eigenschaften ganz willkürlich herausgreift[2]. Würde man nur Eigenschaften benutzen, die in der betreffenden Körperklasse ziemlich genau additiv oder kolligativ sind, so würde man Isomere nicht oder nur durch die allergenauesten Messungen unterscheiden können. Dass man die zu verwendenden Eigenschaften richtig und je nach der Körperklasse verschieden wählen muss, war den Chemikern stets bewusst. Bei einem bei Zimmertemperatur festen organischen Stoff begnügt man sich häufig mit der Bildungsweise, der Elementaranalyse und dem Schmelzpunkt. Aber bei Stoffen, die im flüssigen Zustand optisches Drehvermögen zeigen, hat man seit langem die Bestimmung des Drehvermögens für unerlässlich erachtet, weil man eben für den Stoffbegriff völlige Identität der Eigenschaften forderte, und hat demgemäss die optischen Antipoden als verschiedene Stoffe betrachtet, obwohl sie in allen Eigenschaften mit Ausnahme jener wenigen übereinstimmen, die mit der Asymmetrie zusammenhängen, und daher ebenso wie die Isotopen eine Ähnlichkeit höherer Ordnung zeigen. Beispielsweise führt die mir gerade zur Hand befindliche 5. Auflage des Lehrbuchs der organischen Chemie von Gorup-Besanez (1876) die beiden aktiven Weinsäuren als besondere Stoffe auf, obwohl die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff in diesem Buch noch nicht berücksichtigt wird und daher die grosse theoretische Bedeutung dieser Isomerie noch nicht voll erkannt ist. Würde man den Ostwaldschen Satz so auslegen,

[1]) Schon wenig später (Grundlinien der anorganischen Chemie S. 12 [1900]) stellt Ostwald diesen Satz nicht mehr als primäres Gesetz, sondern als Folge aus dem „Grundgesetz der Chemie“ auf (a. a. O. S. 6), demzufolge an den Körpern nicht alle denkbaren Zusammenstellungen von Eigenschaften vorkommen, sondern nur bestimmte. Dieser Satz ist also von Ostwald vor Küster ausgesprochen worden, welche letzteren Paneth diesbezüglich zitiert.

[2]) Vgl. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 2 (1899): „Es hängt also von der Art der Eigenschaft ab, mit welcher Sicherheit man sie zur Unterscheidung der Stoffe verwenden kann.“

dass wenige beliebig gewählte Eigenschaften zur Identifizierung eines Stoffes genügen, so wären schon die optischen Antipoden eine Widerlegung dieses Satzes. Wenn man aber nicht zugibt, dass der Ostwaldsche Satz durch die Auffindung der Antipoden widerlegt sei, so kann man noch weniger zugeben, dass er durch die Entdeckung der Isotopie ungültig geworden sei (2.). Die Unterschiede zwischen Isotopen (Bildungsweise, Atomgewicht, Radioaktivität) sind keineswegs weniger wichtig als die zwischen optischen Antipoden (Zeichen des Drehvermögens, spiegelbildliche Verschiedenheit der Kristalle, Verhalten gegen andere optisch aktive Stoffe). Überdies haben wir allen Grund anzunehmen, dass bei den optischen Antipoden die Gleichheit aller übrigen Eigenschaften eine völlige ist, während bei den Isotopen die Möglichkeit besteht, dass auch die übrigen Eigenschaften nicht völlig gleich sind. Die Feststellung, dass Stoffe, die sich in einigen, wenn auch nur wenigen Eigenschaften unterscheiden, als ein Stoff betrachtet werden sollen, steht daher in völligem Gegensatz zu der in der Chemie herrschenden Auffassung. Letztere erfordert vielmehr, dass man bei Isotopen zur Prüfung auf stoffliche Identität gerade jene Eigenschaften (Atomgewicht, Radioaktivität) heranzieht, bei denen Unterschiede zu erwarten sind, und bei Auffindung derartiger Unterschiede die stoffliche Verschiedenheit als erwiesen betrachtet.

II. Konstante Zusammensetzung der Stoffe. Die Frage, wann ein Stoff als zusammengesetzt zu betrachten ist, beantwortet Paneth in ganz anderer Weise, als es die Chemiker bisher getan haben. Paneth betrachtet einen Stoff nur dann als zusammengesetzt, wenn er sich in zwei oder mehrere zerlegen lässt, d. h. wenn er Umsetzungen gibt, bei denen nur dieser Stoff verschwindet und dafür zwei oder mehrere andere entstehen. Die Chemiker haben aber bisher einen Stoff nicht bloss dann als zusammengesetzt betrachtet, wenn er sich in mehrere zerlegen lässt, sondern auch dann, wenn es Umsetzungen gibt, bei denen zwei oder mehrere Stoffe verschwinden und nur einer entsteht. Dann wird der entstehende Stoff als aus den verschwindenden bestehend betrachtet. Kurz gesagt, die Chemiker berücksichtigen bei der Beurteilung der Zusammengesetztheit nicht bloss die Zerlegungen, sondern auch die Synthesen[1]). So hat Lavoisier Kohlenstoff und Sauerstoff als Bestandteile des Kohlendioxyds betrachtet, als er nachgewiesen hatte, dass

[1]) Vgl. z. B. Horstmann, Theor. Chemie S. 41 (1885): „Die quantitative Zusammensetzung einer chemischen Verbindung kann man auf zwei Wegen ermitteln, durch Synthese, indem man die Verbindung aus ihren Bestandteilen sich bilden lässt, oder durch Analyse.“

Kohlendioxyd aus den genannten Stoffen entstehen kann, obwohl damals eine Zerlegung des Kohlendioxyds in Kohlenstoff und Sauerstoff nicht bekannt war. Demgemäss werden die Chemiker, solange sie ihre bisherigen Anschauungen beibehalten, ein Gemisch isotoper Elemente als zusammengesetzt betrachten auf Grund des Nachweises, dass es aus zwei oder mehreren anderen gebildet werden kann, auch wenn eine Zerlegung des einmal gebildeten Gemisches nicht möglich ist. Dazu kommt aber noch, dass Gemische von Isotopen nach dem gegenwärtigen Stande der Theorie sogar als (durch Diffusion usw.) zerlegbar betrachtet werden müssen, wenn auch die wirkliche Durchführung der Zerlegung auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst. Da man homogene Gemische von Isotopen in stetig veränderlichen Mengenverhältnissen herstellen kann, ist es für den Chemiker geradezu selbstverständlich, sie in die Klasse der Lösungen einzureihen, und er hat daher keine Veranlassung, die Konstanz der Zusammensetzung als Merkmal der Stoffe aufzugeben. Auch die übrigen von Paneth geltend gemachten Bedenken existieren für den Chemiker nicht. Gemische von Isotopen sind keine Elemente, weil sie überhaupt keine Stoffe, sondern Lösungen sind. Es wird also auch der Satz von der Unerschaffbarkeit der Elemente nicht hinfällig (3.), der übrigens mehr eine eindrucksvolle als eine wissenschaftlich strenge Darstellung der Tatsachen ist. Ausserdem muss aber betont werden, dass die Chemiker keineswegs unter allen Umständen an der Unerschaffbarkeit der Elemente festzuhalten gewillt sind; das zeigen jene Arbeiten der letzten Jahre, welche (allerdings erfolglos) Umwandlungen der Elemente anstrebten.

Im einzelnen mag noch folgendes hervorgehoben werden.

Zu 4. ist zu bemerken, dass es keineswegs ein Rückschritt ist, wenn man bei der Darstellung der Tatsachen in geeigneten Fällen (insbesondere, wenn die zur sicheren Entscheidung wünschenswerten Versuche aus irgendeinem Grund nicht ausführbar sind) auch Hypothesen mitverwendet. So war es für die Wissenschaft durchaus förderlich, dass man die Oxyde und Hydroxyde der Alkalien als Verbindungen von Metallen betrachtete, ehe man die Metalle wirklich darstellen konnte; daran kann auch die Tatsache nichts ändern, dass sich in einem anderen Fall (beim Chlor) ein ähnlicher Schluss als irrig erwiesen hat. Bei den isotopen Gemischen liegt die Sache so, dass man die Zusammensetzung vorerst nicht durch Zerlegung ermitteln und auch aus der Bildungsweise oder durch Synthese nicht immer erschliessen kann, weil die Bildungsweise (z. B. beim gewöhnlichen Blei, falls es ein Gemisch ist) unbekannt und die für Synthesen erforderlichen Stoffe nicht in genügender Menge

zugänglich sind. Aber ähnliche Verhältnisse liegen auch sonst nicht selten vor, z. B. bei manchen Mineralien, die isomorphe Mischungen sind, oder bei optisch aktiven Flüssigkeiten mit rascher Autorazemisierung, bei denen die optischen Antipoden nicht rein dargestellt werden können. Die Bestandteile solcher Gemische werden ebenfalls auf Grund von Hypothesen angenommen. Es wäre daher eine arge Geringschätzung der Radiochemie, wenn man nicht die Elemente, die auf Grund der radioaktiven Zerfallserscheinungen erschlossen wurden, als Bestandteile der isotopen Gemische betrachten wollte. In der Tat geschieht dies in der ganzen radiologischen Literatur ohne jedes Bedenken. Man rechnet dabei mit den Atomgewichten dieser Radioelemente, obwohl sie nur aus den Atomgewichten des Radiums, Thoriums und Heliums unter Heranziehung von Hypothesen erschlossen werden können. Inwieweit man daneben noch andere Elemente als die der Uran-, Thorium und Aktiniumreihe als Bestandteile der isotopen Gemische anzunehmen hat, muss nach dem jeweiligen Stand unserer Erfahrung beurteilt werden. Solange kein Grund vorliegt, die Konstanz der Eigenschaften des gewöhnlichen Bleis zu bezweifeln, wird man es als ein besonderes Element zu betrachten haben und sich nur dabei bewusst bleiben müssen, dass es sich möglicherweise als ein Gemisch von Isotopen erweisen kann.

Auch Punkt 5. kann vom Standpunkt des Chemikers nicht als ein wichtiger Einwand gegen die bisherige Auffassung betrachtet werden. Dass für den Chemiker die Beurteilung der Zusammensetzung aus Zerlegungen und Synthesen gleichwertig ist, ist schon gesagt worden. Für ihn sind aber auch chemische und physikalische Trennungsmethoden dort, wo letztere anwendbar sind (d. i. bei Gemengen und Lösungen) gleichwertig. Er wendet beide an und es ist nur eine Frage der experimentellen Zweckmässigkeit, ob die einen oder die anderen vorgezogen werden. Es besteht daher kein Bedürfnis nach einer besonderen Bezeichnung der chemisch nicht zerlegbaren Stoffe.

Somit werden die Chemiker auch nicht zu dem Schluss kommen, dass Elemente, die einmal gemischt, durch kein chemisches Verfahren getrennt werden können, mit demselben Namen zu bezeichnen seien (6.). Dabei können sie es als durchaus zweckmässig anerkennen, zusammengehörige Isotope dadurch zu kennzeichnen, dass in ihrem Namen dasselbe Wort (z. B. Blei in den Bleiisotopen) vorkommt, wie dies von v. Hevesy und Bohr vorgeschlagen wurde[1]). Eine solche Benennung würde nichts an der Auffassung der Chemiker ändern, dass isotope Elemente verschiedene Elemente sind.

[1]) Paneth, S. 189.

Die Vorteile, die aus der Zusammenfassung der Isotopen zu einem Element entstehen sollen (6.), bestehen in der Tat nicht. Die Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elemente ist, wie schon bemerkt, für den Chemiker kein Glaubensartikel, an dem nicht gerüttelt werden dürfte. Er hat auch angesichts der durch die radioaktiven Erscheinungen bewiesenen Vergänglichkeit mindestens mancher Elemente keine grundsätzliche Bedeutung mehr. Von grundsätzlicher Bedeutung ist gegenwärtig nur der Unterschied zwischen willkürlich beeinflussbaren und nicht beeinflussbaren Vorgängen. Es macht auch keinen Unterschied, ob man die Zahl der Elemente (diese im Sinn der bisherigen Auffassung der Chemie genommen) oder die Zahl der Isotopen nicht angeben kann. Gleichgültig, wie man die Elemente definiert, jedenfalls ist nach dem gegenwärtigen Stand unseres Wissens die Zahl der Plätze im periodischen System der Elemente festgelegt, aber nicht die Zahl der Stoffe, die auf einen Platz zu stellen sind. Ebensowenig bietet es einen Vorteil, die Elemente so zu definieren, dass das Spektrum und das elektromotorische Verhalten als für das Element charakteristisch erscheinen. Die Verhältnisse lassen sich durch den Begriff der isotopen Gruppen ebensogut darstellen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich auch, dass der Chemiker nach wie vor an Daltons Auffassung von der Gleichheit aller Atome desselben Elements festhalten kann (7.). Nur die Bewegungszustände im Innern der Atome sind in derselben Weise als veränderlich zu betrachten, wie nach der kinetischen Gastheorie die Geschwindigkeiten der Molekeln.

Nachdrücklicher Widerspruch muss gegen die Auffassung Paneths (8.) erhoben werden, dass die radioaktiven Eigenschaften für den Chemiker nur geringe Bedeutung haben. Von der theoretischen Bedeutung, die ja Paneth nicht gemeint hat, sehe ich ganz ab. Aber es ist das Ziel des analytischen Chemikers, die Zusammensetzung eines ihm vorgelegten Körpers derart zu ermitteln, dass daraus seine Eigenschaften (und zwar insbesondere auch die praktisch wichtigen) erkannt werden können. Dieses Ziel ist allerdings nicht immer vollständig erreichbar. Man sucht sich ihm eben so gut zu nähern, als es die zur Verfügung stehenden Methoden, Substanzmengen und der nach den Zwecken der Untersuchung zulässige Zeit- und Arbeitsaufwand gestatten. Demgemäss verwendet der Chemiker nicht bloss die sogenannten chemischen Methoden, sondern auch Bestimmungen der Dichte, des Lichtbrechungsvermögens, der Drehung der Polarisationsebene, der Kristallform, der elektrischen Leitfähigkeit, elektrischer Potentialdifferenzen, Festigkeitsproben u. dgl.

und zieht, wenn seine eigene Schulung nicht ausreicht, die Mitwirkung geeigneter Fachmänner heran. Bei den Radioelementen sind nun gerade ihre radioaktiven Eigenschaften (Strahlungsvermögen, Lebensdauer) von hervorragender praktischer Bedeutung. Demgemäss kann der Chemiker seine Aufgabe durchaus nicht als erledigt betrachten, wenn er z. B. nachgewiesen hat, dass entweder Radium oder Mesothorium vorliegt, weil diese beiden Stoffe vermöge ihrer sehr ungleichen Lebensdauer sehr verschiedenen Wert haben. In diesem Fall muss er die radioaktiven Methoden heranziehen, wenn sich die Frage nicht auf anderem Wege entscheiden lässt.

Zusammenfassung. Die von Paneth gegebene Begriffsbestimmung der Elemente entspricht den Bedürfnissen der Chemiker nicht. Der Chemiker hat vor allem ein Interesse daran, dass alle auf die innere Beschaffenheit eines Körpers bezüglichen Eigenschaften durch Angabe seiner Zusammensetzung eindeutig bestimmt sind, und muss daher den Stoffbegriff auf völlige Identität aller Eigenschaften gründen; er muss also so viele Stoffe annehmen, als für diesen Zweck erforderlich sind, und demgemäss kann er Isotope nicht als einen Stoff betrachten.

Erst aus diesen Stoffen sucht er die Elemente heraus. Als Kennzeichen für Elemente diente früher, dass sie überhaupt nicht in zwei oder mehrere Stoffe zerlegt oder aus ihnen aufgebaut werden können, jetzt (auf Grund der Rutherfordschen Atomzerfallshypothese), dass sie nicht willkürlich zerlegt oder aufgebaut werden können[1]). Diese Aussonderung der Stoffklasse, welche man Elemente nennt, gibt aber durchaus keine Veranlassung, verschiedene Stoffe als ein Element zu betrachten. Denn das in den meisten Beziehungen identische Verhalten isotoper Elemente wird durch ihre Zusammenfassung zu einer isotopen Gruppe (Elementtypus nach Fajans und Lembert) genügend hervorgehoben, ebenso wie das in den meisten Beziehungen identische Verhalten optischer Antipoden nicht dadurch verdunkelt wird, dass man sie als verschiedene Stoffe auffasst.

[1]) Würden Umwandlungen von Elementen nach Art der von Ramsay behaupteten einwandfrei nachgewiesen, so würde das Kennzeichen der Unzerlegbarkeit noch weiter einzuschränken sein; auch das würde nichts daran ändern, dass die sogenannten Elemente eine besondere Klasse von Stoffen bilden.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

Zur Koagulation grobdisperser Goldhydrosole.

Von

Arne Westgren und J. Reitstötter.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 17.)

In dieser Zeitschrift sind in der letzten Zeit zwei sehr wichtige Abhandlungen über die Koagulationskinetik kolloider Lösungen erschienen, erst eine mathematische Theorie von M. von Smoluchowski[1]) und später im Anschluss daran eine allgemeine Übersicht der hierhergehörigen Probleme nebst einem Bericht über eine experimentelle Prüfung der neuen Theorie von R. Zsigmondy[2]).

Die folgende Arbeit muss gegen den Hintergrund der erwähnten Aufsätze gesehen werden, da sie eine auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy ausgeführte neue Kontrolle der Smoluchowskischen Theorie bildet. Wir brauchen also hier weder auf die allgemeine Lage des wichtigen Koagulationsproblemes beim Erscheinen der neuen Gedanken einzugehen, noch die Frage zu behandeln, inwieweit dieselbe mit den älteren Anschauungen auf diesem Gebiete vereinbar sind; diesbezüglich sei auf die sehr vollständigen Publikationen der beiden erwähnten Forscher hingewiesen. Es sollen im folgenden nur kurz von Smoluchowskis Endformeln mitgeteilt und dann über einige Koagulationsmessungen an grobdispersen Goldhydrosolen berichtet werden, deren Ergebnisse mit der Auffassung von v. Smoluchowski und Zsigmondy im besten Einklang stehen.

Theoretisches.

Die neue Theorie ist bekanntlich auf die Hypothese aufgebaut, dass Anziehungskräfte, die wahrscheinlich kapillarer Natur sind, zwischen den Teilchen eines Kolloids wirken. Weiter soll das Zusammentreten der Teilchen, das diese Kräfte anstreben, im stabilen Zustande dadurch verhindert werden, dass die elektrischen Doppelschichten eine Schutz-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).

[2]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. 1917, Heft 1, S. 1.

wirkung ausüben. Werden aber die Doppelschichten durch Elektrolytzusatz oder in anderer Weise hinreichend entladen, so gewinnen die Anziehungskräfte die Oberhand, und die Koagulation beginnt. Nach Zsigmondy sind dabei zwei Fälle denkbar; entweder ist der Elektrolytzusatz gross genug, um die Wirkung der Doppelschichten ganz aufzuheben, dann verläuft die Koagulation „rasch", oder die Elektrolytkonzentration ist hierfür ungenügend und die Koagulation vollzieht sich nur „langsam". v. Smoluchowskis Überlegungen beziehen sich in erster Linie auf jenen Fall.

Um die mathematische Behandlung der Anziehungswirkung zwischen den Teilchen zu erleichtern, denkt er sich dieselbe von Attraktionssphären umgeben. Diese sind dadurch definiert, dass eine Anlagerung an ein Teilchen nur in demjenigen Fall, aber dann immer geschieht, wenn der Mittelpunkt eines anderen Teilchens in die Attraktionssphäre des ersten gelangt. Die Grösse dieses Anziehungsgebietes ist also durch einen Attraktionsradius R bestimmt.

Unter der Voraussetzung, dass die Teilchen des Kolloids gleich gross und sphärisch sind, kann man auf Grundlage der bekannten Wegverteilungsformel der Brownschen Bewegung berechnen, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Teilchen in die Agglutinationslage geraten. Wenn das Fortschreiten der Koagulation durch die einzig rationelle Weise, d. i. entweder durch Messung der allmählichen Abnahme der Primärteilchenzahl oder durch Auszählung der sämtlichen freien Teilchen — welche letzteren einfach oder mehrfach sein können — gemessen wird, ist es also möglich, die Koagulationsgeschwindigkeit eines Kolloids zu berechnen. v. Smoluchowski findet hierfür die folgenden zwei Ausdrücke:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{\left[1 + \frac{t}{T}\right]^2} \tag{1}$$

und

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}, \tag{2}$$

wo ν_0 die ursprüngliche Zahl der Teilchen, ν_1 die Zahl der Primärteilchen nach der Zeit t vom Anfang der Koagulation und $\Sigma\nu$ die Zahl der sämtlichen Teilchen nach derselben Zeit bedeuten. Die Grösse T, welche für den zeitlichen Verlauf der Koagulation bestimmend ist, bezeichnet v. Smoluchowski als „Koagulationszeit". Sie ist durch die Formel:

$$T = \frac{1}{4\pi D R \nu_0} \qquad (3)$$

definiert, wo R den oben erwähnten Wirkungsradius und D die Diffusions- oder Geschwindigkeitskonstante der Brownschen Bewegung bedeutet, welche letztere durch den bekannten Einsteinschen Ausdruck:

$$D = \frac{H\Theta}{N} \frac{1}{6\pi\eta a} \qquad (4)$$

gegeben ist. H ist die Gaskonstante, $83{\cdot}19.10^6$, Θ die absolute Temperatur, N die Avogadrosche Konstante, für welche im folgenden der Wert $60{\cdot}6.10^{22}$ gewählt wird, η ist die innere Reibung des Systems und a der Teilchenradius.

Bei Anwendung der beiden ersten Formeln müssen zwei Umstände berücksichtigt werden. Erstens sind die Formeln nicht im ersten Moment der Koagulation gültig, und zwar muss t im Verhältnis zu $\frac{R^2}{D}$ gross sein. Zweitens darf man nicht vergessen, dass bei der Herleitung der Formeln einige vereinfachende Annahmen bezüglich der Diffusionskonstante und des Wirkungsradius der mehrfachen Teilchen gemacht wurden. Die ersterwähnte Einschränkung spielt nur bei äusserst konzentrierten Systemen eine Rolle und ist bei unserer im folgenden zu beschreibenden Untersuchung von keinem Belang. Grössere Aufmerksamkeit verdient vielleicht die Hypothese über die Eigenschaften der zusammengesetzten Teilchen, auf die wir daher etwas näher eingehen wollen.

Die Gestalt dieser Teilchen ist ja nicht bekannt, und es ist daher natürlich unmöglich, den Reibungswiderstand, dem sie bei ihrer Bewegung im Dispersionsmittel unterworfen sind, zu berechnen. Ebenso weiss man nicht, wie das Attraktionsgebiet durch die Zusammenlagerung der Primärteilchen verändert wird. Diese Schwierigkeit überwindet v. Smoluchowski, indem er auch die mehrfachen Teilchen als Kugeln auffasst und durch die Annahme, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist.

Werden die Formeln nur auf das Anfangsstadium der Koagulation bezogen, so verlieren diese Approximationen selbstverständlich an Bedeutung, weil dann ja nur eine sehr geringe Anzahl mehrfacher Teilchen gebildet sind. Wenn bei den obenerwähnten Untersuchungen von Zsigmondy die Formeln in Übereinstimmung hiermit auf die im ersten Abschnitt der Koagulation gewonnenen Versuchsergebnisse angewandt wurden, stellte sich indessen eine deutliche Proportionalität zwischen Wirkungs- und Teilchenradius der Primärteilchen heraus. v. Smolu-

chowskis Annahme, dass eine derartige Proportionalität auch bei den mehrfachen Teilchen vorhanden ist, scheint daher sehr plausibel zu sein.

Zsigmondys Messungen.

Wie schon erwähnt, hat Zsigmondy eine erste Prüfung der neuen Theorie ausgeführt. Als Untersuchungsobjekt wählte er ziemlich feinkörnige Goldhydrosole, die er mit Kochsalz koagulierte. Der Elektrolytzusatz war dabei so gross, dass maximale Koagulationsgeschwindigkeit eintrat. Seine sämtlichen Versuche wurden also innerhalb des Gebietes der „raschen“ Koagulation ausgeführt.

Um den Zustand im koagulierenden Systeme in gewissen Zeitpunkten nach dem Beginn des Prozesses zu fixieren, wurden davon gleich grosse Proben entnommen, die in bekannten Mengen Gummiarabicum-Lösung gegossen wurden. Das Gummi ist, wie bekannt, ein kräftiges Schutzkolloid und brach deshalb den Koagulationsprozess ab.

Unter Anwendung des bekannten Siedentopf-Zsigmondyschen Spaltultramikroskops, dessen Beobachtungsraum durch Abänderung der Anordnung der Systeme entsprechend vergrössert wurde, wurden die Primärteilchen im Ausgangssol und in den Proben ausgezählt. Durch ihre grüne Farbe und Helligkeit konnten sie von den helleren gelben und braunen mehrfachen Teilchen unterschieden werden. Das so eingesammelte Versuchsmaterial, das, wie Zsigmondy betont, nur als vorläufig zu betrachten ist, ermöglicht eine Prüfung der Formel (1). Das Resultat stand in Übereinstimmung mit der Theorie. Für das Verhältnis $\frac{R}{a}$ — des Wirkungsradius zum Teilchenradius — ergab sich nach den zuverlässigsten Reihen 2·6 und 3·1. Die Teilchen müssen einander also sehr nahe kommen, um eine merkliche Wirkung aufeinander auszuüben.

Messungen an grobdispersen Goldhydrosolen.

Auch unsere Untersuchung wurde an Goldhydrosolen und im grossen ganzen nach demselben Schema wie die Zsigmondys ausgeführt. Doch unterschied sich unsere Methode in einigen Punkten von der seinen. Die wichtigste Verschiedenheit ist, dass wir nicht die Primärteilchenzahl ν_1, sondern die Summe der einfachen und mehrfachen $\Sigma\nu$ bestimmten. Zur Teilchenauszählung benutzten wir auch nicht das Spaltultramikroskop, sondern eine von einem von uns schon früher beschriebene Versuchsanordnung[1]). Da diese mit Vorteil nur auf grobdisperse Systeme

[1]) A. Westgren, Inaugural-Dissertation, Upsala 1915, S. 74; Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 93, 231 (1915).

bezogen werden kann, waren die von uns untersuchten Systeme grobkörniger als Zsigmondys. Ausserdem war die Ausgangskonzentration in unseren Versuchen viel geringer als in den seinen, so dass die Koagulation langsamer verlief und dadurch bequemer messend verfolgt werden konnte.

Zur Herstellung der Sole wurde eine Goldchlorwasserstoffsäurelösung vom Gehalt 0·3 g/Liter verwendet. Sie wurde unter Zusatz von Keimen mit Wasserstoffperoxyd reduziert. Wie A. Westgren[1]) bewiesen hat, eignen sich die so erhaltenen Kolloide sehr gut für den Zweck dieser Untersuchung. Die Teilchen sind nämlich praktisch gleich gross. Ihr Reibungswiderstand bei gleichförmiger Bewegung im Dispersionsmittel lässt sich auch gut durch das Stokessche Gesetz ausdrücken[2]). Diese beiden Eigenschaften kommen deutlich zum Vorschein, wenn die Sole in einem Zimmer von konstanter Temperatur aufbewahrt werden. Durch den gleichförmigen Fall der Teilchen bildet sich nämlich dann eine recht scharfe Trennungsfläche heraus zwischen einem oberen teilchenfreien Gebiet des Sols und einem unteren Gebiet, wo die Teilchen noch fallen.

Aus der Verschiebung der Trennungsfläche ergibt sich, wie ersichtlich, die Fallgeschwindigkeit. Wenn man daraus nach dem Stokesschen Gesetze die Teilchengrösse berechnet, erhält man dafür Werte, die mit den durch Teilchenauszählung direkt bestimmten sehr gut übereinstimmen.

Einen derartigen Fallversuch geben die Photographien in der Fig. 1 wieder. Man sieht dort vier Goldkolloide, die teils während etwa eines Tages, teils während etwa dreier Tage unberührt und thermostatisch geschützt sedimentiert haben. Die Teilchengrössen der Sole verhalten sich von rechts nach links wie 1, 2, 4 und 8.

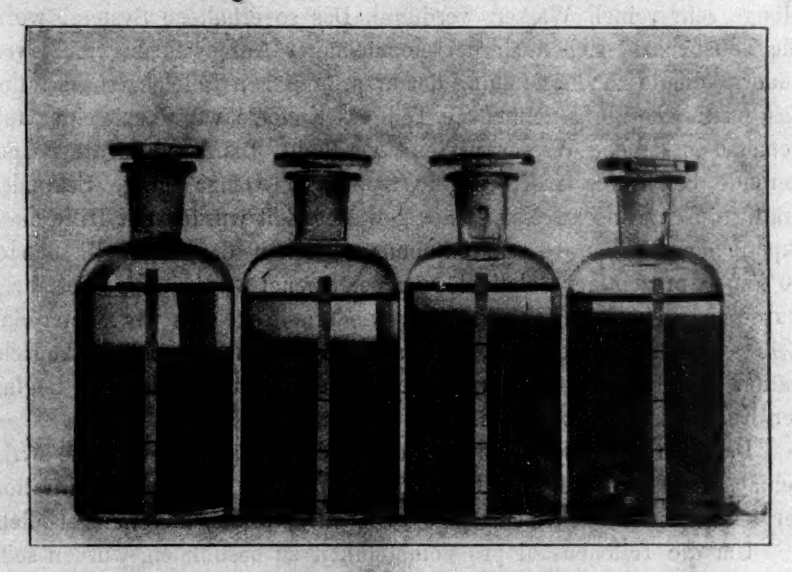
Unsere Sole wurden mit einer 10-prozentigen Kochsalzlösung koaguliert. Wie oben erwähnt, ist die Koagulationsgeschwindigkeit bei geringerem Elektrolytzusatz von der Menge desselben abhängig. Man befindet sich dann innerhalb des Gebietes der mehr oder weniger „langsamen" Koagulation. Bei gesteigerter Elektrolytkonzentration wächst anfänglich die Koagulationsgeschwindigkeit, erreicht aber allmählich eine Grenze, die auch bei sehr grossen Elektrolytzusätzen nicht überschritten wird. Die Koagulation wird dann als „rasch" bezeichnet.

Durch Versuche von Zsigmondy und Reitstötter kennt man

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 94, 193 (1916).

[2]) Vgl. A. Westgren, Diss. 1915, S. 97. K. Svenska Vetenskapsakademiens arkiv f. mat., astr. usw. Bd. 11, Nr. 8, 18, No. 14, 9 (1916).

für Goldhydrosole die beiläufige untere Grenze der Kochsalzkonzentration, die eine rasche Koagulation bewirkt. In unseren Versuchen war die



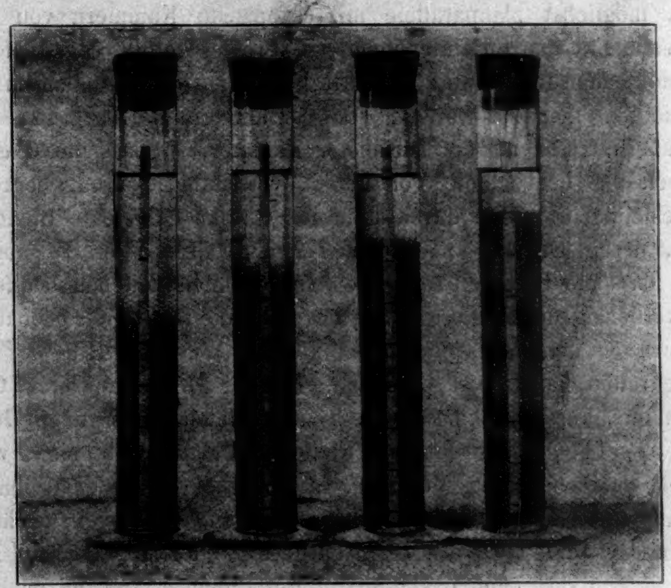


Fig. 1.

Konzentration des Koagulators immer viel grösser als diese, so dass die Koagulation mit Sicherheit „rasch“ verlief.

Die Versuchsmethode gestaltete sich folgendermassen. Eine ausgemessene Probe des neu hergestellten Soles wurde mit einer grossen Menge sehr reinen Wassers verdünnt. Das so erhaltene System, worin die Teilchenzahl sich auch bei monatelanger Aufbewahrung nicht veränderte, diente zur Feststellung der ursprünglichen Teilchenkonzentration des Soles. Der übrig gebliebene Teil des Kolloids wurde mit einer ausgemessenen Menge Wasser passend verdünnt. Dann wurde die koagulierende Salzlösung rasch zugefügt und das Ganze einige Sekunden kräftig durchgemischt. Nach einer gewissen Zeit wurden mit Hilfe einer Pipette dem System 10 ccm entnommen, denen dann schnell 40 oder 50 ccm $^1/_2$-prozentiger Gelatinelösung beigemengt wurden. Dies Verfahren wurde in geeigneten Zeitintervallen wiederholt, so dass wir zuletzt eine Reihe von Proben besassen, die es ermöglichten, die Teilchenkonzentration des Systemes zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Beginn der Koagulation festzustellen.

Dass der Koagulationsprozess durch den Zusatz der Gelatine wirklich abgebrochen wurde, ergab sich daraus, dass die Teilchenkonzentration der Proben auch nach mehrtägigem Stehen derselben unverändert blieb.

Um die Teilchenzahl pro Volumeinheit zu bestimmen, wurden sehr dünne, möglichst planparallele mikroskopische Kammern von 10 bis 30 μ Tiefe mit den zu untersuchenden Proben gefüllt. Mit Hilfe eines Kardioidkondensors konnten die darin vorkommenden Teilchen im Mikroskop sichtbar gemacht werden. Die Sehtiefe des Beobachtungssystems war dabei grösser als die Dicke der Kammer, so dass die Glaswände derselben das beobachtete Volumen in vertikaler Richtung begrenzten. Das Gesichtsfeld wurde durch eine ins Okular eingelegte Blende eingeengt, deren Öffnung nach der Teilchenkonzentration so abgepasst wurde, dass die innerhalb derselben zu sehenden Teilchen bequem gezählt werden konnten. Die Kammerdicke und die Grösse der beobachteten Ebene wurden gemessen, jene in der üblichen Weise mit Hilfe der Mikrometerschraube des Mikroskops und diese unter Anwendung eines Objektmikrometers. Der Durchmesser des beobachteten kreisrunden Gebietes betrug 89—147 μ. Aus den so erhaltenen Daten ergibt sich, wie ersichtlich, das beobachtete Volumen. Die Schwankungen der Teilchenzahl innerhalb desselben verliefen wegen des grossen Gelatinegehaltes äusserst langsam. Um einen zuverlässigen Mittelwert der Teilchenzahl zu erhalten, musste deswegen das Präparat unter dem Mikroskop nach jeder Auszählung etwas verschoben werden. In dieser Weise wurde eine Fläche des Präparats von höchstens 1 mm^2 untersucht. Für die Teilchenzahl wurde ein Mittelwert von wenigstens 100 Einzelwerten genommen. Be-

züglich der Einzelheiten dieser Teilchenzählungsmethode sei es uns gestattet, auf frühere Mitteilungen von A. Westgren hinzuweisen[1]).

Insgesamt wurden sieben verschiedene Systeme untersucht. In den vier ersten war die Teilchengrösse konstant, während die Anfangskonzentration ν_0 in den Proportionen 1, 2, 4 und 8 variiert wurde. Die drei letzten wurden dagegen an Solen von konstanter Teilchenkonzentration aber verschiedenem Dispersitätsgrade ausgeführt, d. h. ν_0 war dabei unverändert und der Teilchenradius a wurde variiert.

In der folgenden Darstellung der Versuchsdaten bezeichnet A das System, das mit ein paar Tropfen Wasserstoffperoxyd reduziert wurde, und B die koagulierende Mischung. t wird in Sekunden ausgedrückt und ν_0 und $\Sigma\nu$ bezeichnet die Teilchenzahl pro ccm. η ist aus Landolt-Börnsteins Tabellen für die innere Reibung verdünnter Kochsalzlösungen erhalten worden.

Versuchsreihe 1.

A: 20 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol, 40 „ H_2O B: 70 ccm A, 200 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 2{\cdot}70 \,.\, 10^8$. $a = 96\ \mu\mu$.
$\Theta = 290{\cdot}4$. $\eta = 1073 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	2·69	10·00	—
60	2·34	8·70	3·74
120	2·25	8·36	2·47
240	2·02	7·51	2·07
420	1·69	6·29	2·10
600	1·47	5·46	2·09
900	1·36	5·06	1·62
1320	1·20	4·46	1·41

Versuchsreihe 2.

A: 30 ccm $HAuCl_4$, 30 „ Keimsol B: 50 ccm A, 140 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}22 \,.\, 10^8$. $a = 96\ \mu\mu$.
$\Theta = 291{\cdot}0$. $\eta = 1060 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	5·22	10·00	—
60	4·35	8·32	2·56
120	3·63	6·93	2·81

[1]) Diss. Upsala 1915, S. 74. Zeitschr. f. anorg. Chemie 93, 246 (1915).

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
180	3·38	6·46	2·33
300	2·75	5·22	2·33
420	2·31	4·41	2·31
600	1·95	3·72	2·16
900	1·48	2·81	2·19

Versuchsreihe 3.

A: 20 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol

B: 30 ccm *A*, 25 „ H_2O, 5 „ $NaCl$

$\nu_0 = 10{\cdot}07\,.\,10^8$. $a = 96\,\mu\mu$.
$\Theta = 291{\cdot}8$. $\eta = 1045\,.\,10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	10·07	10·00	—
60	7·08	7·03	2·75
120	5·54	5·50	2·60
180	4·96	4·93	2·17
240	4·05	4·02	2·40
300	3·82	3·79	2·12
360	3·34	3·32	2·15

Versuchsreihe 4.

A: 50 ccm $HAuCl_4$, 50 „ Keimsol

B: 95 ccm *A*, 5 „ $NaCl$

$\nu_0 = 20{\cdot}22\,.\,10^8$. $a = 96\,\mu\mu$.
$\Theta = 290{\cdot}2$ $\eta = 1082\,.\,10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{rel.}$	$\frac{R}{a}$
0	20·22	10·00	—
30	13·40	6·63	3·41
60	11·00	5·45	2·80
120	7·92	3·92	2·60
180	6·30	3·12	2·48
300	4·82	2·39	2·14
420	3·73	1·84	2·15
600	2·86	1·42	2·05

Versuchsreihe 5.

A: 10 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol, 50 „ H_2O

B: 70 ccm *A*, 60 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}27\,.\,10^8$. $a = 76\,\mu\mu$.
$\Theta = 293{\cdot}2$. $\eta = 1007\,.\,10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{\text{rel.}}$	$\frac{R}{a}$
0	5·27	10·00	—
60	4·46	8·47	2·15
120	3·68	7·00	2·54
240	3·11	5·90	2·07
420	2·50	4·76	1·87
600	2·10	3·99	1·78
900	1·49	2·83	2·02
1200	1·23	2·33	1·97

Versuchsreihe 6.

A: 40 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol, 20 „ H_2O *B*: 70 ccm *A*, 60 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}1 \,.\, 10^8$. $a = 120\,\mu\mu$.
$\Theta = 294{\cdot}5$. $\eta = 970 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{\text{rel.}}$	$\frac{R}{a}$
0	5·10	10·00	—
60	4·17	8·18	2·64
120	3·67	7·18	2·33
240	2·88	5·66	2·27
420	2·33	4·57	2·05
600	1·95	3·43	2·27
900	1·40	2·74	2·13
1200	1·09	2·14	2·20

Versuchsreihe 7.

A: 80 ccm $HAuCl_4$, 20 „ Keimsol *B*: 90 ccm *A*, 44 „ H_2O, 10 „ $NaCl$

$\nu_0 = 5{\cdot}1 \,.\, 10^8$. $a = 152\,\mu\mu$.
$\Theta = 291{\cdot}7$. $\eta = 1044 \,.\, 10^{-5}$.

t	$10^{-8}\,\Sigma\nu$	$\Sigma\nu_{\text{rel.}}$	$\frac{R}{a}$
0	5·10	10·00	—
60	4·17	8·16	2·88
120	3·71	7·27	2·40
240	3·16	6·19	1·97
420	2·38	4·95	1·87
600	1·92	3·74	2·18
900	1·59	3·13	1·87
1200	1·22	2·40	2·03

Aus den Tabellen ersieht man wie die Gesamtzahl der Teilchen pro ccm, $\Sigma\nu$, in den koagulierenden Systemen mit der Zeit abnimmt.

Um die Geschwindigkeit der Koagulation in den verschiedeneu Fällen leichter vergleichen zu können, sind auch auf Grund der experimentell bestimmten Werte relative Konzentrationswerte berechnet, die unter der Rubrik $\Sigma\nu_{rel.}$ in den Tabellen eingeführt sind. Es ist dabei für die Ausgangskonzentration ν_0 in sämtlichen Fällen der Wert 10 gewählt worden. Aus Fig. 2, welche die Ergebnisse der Reihen 1, 2, 3 und 4 wiedergibt, ersieht man den Einfluss der Anfangskonzentration (Teilchenzahl

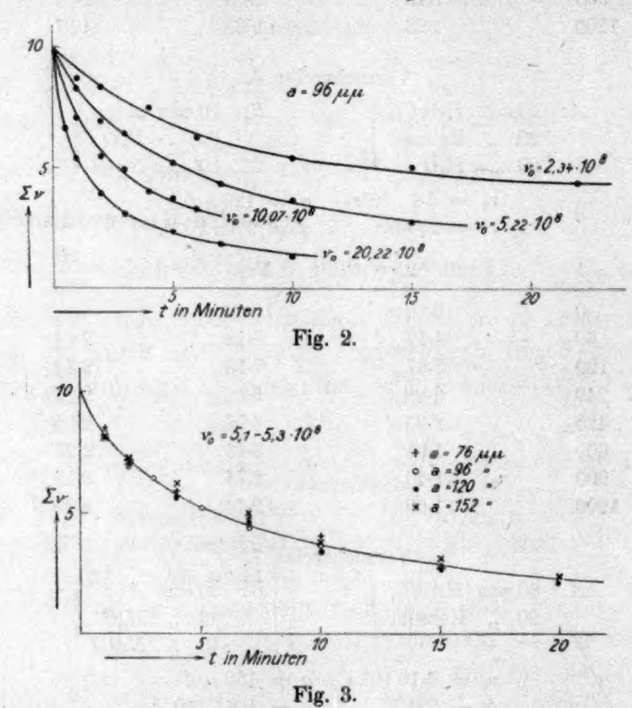


Fig. 2.

Fig. 3.

zu Beginn) des koagulierenden Systems auf die Geschwindigkeit des Prozesses, und aus Fig. 3 sieht man, dass die Teilchengrösse gleichkonzentrierter Sole auf den Verlauf ihrer Koagulation nicht einwirkt. Der letzten Figur liegen die $\Sigma\nu_{rel.}$-Werte der Reihen 2, 5, 6 und 7 zugrunde.

Was uns jetzt vor allem interessiert, ist, zu sehen, ob die von v. Smoluchowski auf theoretischem Wege erhaltenen Resultate mit dem jetzt eingesammelten experimentellen Material übereinstimmen. Aus den vorliegenden Beobachtungsdaten kann man mit Hilfe der Formeln (2), (3) und (4) den Attraktionsradius der Teilchen ermitteln, eine Grösse, die gemäss v. Smoluchowskis Annahme bei Solen desselben

Dispersitätsgrades konstant sein sollte, vorausgesetzt, dass die Teilchen vollständig entladen sind. Dieser Radius kann natürlich in absolutem Mass ausgedrückt werden. Es ist jedoch von Interesse, denselben mit dem Teilchenradius selbst zu vergleichen, weshalb wir das Verhältnis $\frac{R}{a}$ berechnet haben.

Durch Kombination von (2), (3) und (4) ergibt sich:

$$\frac{R}{a} = \frac{N}{H\Theta}\,\frac{3\eta}{2t}\,\frac{\nu_0 - \Sigma\nu}{\nu_0 \Sigma\nu}. \qquad (5)$$

Werden die Versuchsdaten in das rechte Glied dieser Gleichung eingesetzt, so erhält man einen Wert für $\frac{R}{a}$. Jeder $\Sigma\nu$-Wert einer Versuchsreihe gibt also ein Mass des gesuchten Radienverhältnisses. Die letzte Kolonne der Tabellen enthält die so ermittelten $\frac{R}{a}$-Werte. Wie wir sehen, sind sie in der Tat annähernd gleich gross. Mit sehr wenigen Ausnahmen liegen sie zwischen 2 und 3; ihr Mittelwert beträgt 2·3. Die Ergebnisse stimmen also mit denen Zsigmondys gut überein (vgl. S. 753).

Freilich findet man bei näherer Betrachtung, dass in der $\frac{R}{a}$-Kolonne sämtlicher Reihen ein schwacher Gang der Werte beobachtet werden kann. Die oberen Werte sind meistens etwas grösser und liegen in der Nähe von 3, weiter unten werden sie niedriger und nähern sich 2, ja, einige sind sogar noch niedriger. Was die Ursache hierfür ist, ist auf diesem Stadium der Untersuchung unmöglich zu entscheiden. Zsigmondy[1]) hat schon auf zwei Möglichkeiten zur Erklärung derselben hingewiesen, nämlich teils auf die während der Koagulation allmählich eintretende Schutzwirkung der Wasserkolloide, teils auf die Unvollständigkeit der v. Smoluchowskischen Theorie betreffs der zusammengesetzten Teilchen, die oben (S. 752) erwähnt wurde.

Auf andere mögliche Erklärungen wollen wir nicht weiter eingehen, da sie der experimentellen Begründung entbehren.

Wird aber von diesem noch nicht ganz aufgeklärten Gang der $\frac{R}{a}$-Werte innerhalb der verschiedenen Versuchsreihen abgesehen, so ist doch die Übereinstimmung mit der Theorie sehr gut. Auch wenn die Ausgangskonzentration ν_0 eines Soles variiert wurde, hat sich der-

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. 1917, Heft 1, S. 1.

selbe Wert für den Attraktionsradius herausgestellt. **Es ist also durch diese Untersuchung bewiesen worden, dass v. Smoluchowskis Anschauungen betreffs des Koagulationsvorganges zutreffend sind.**

Der Attraktionsradius ist für die sämtlichen untersuchten Sole wenig mehr als doppelt so gross wie der Teilchenradius ausgefallen. Das bedeutet, dass die Teilchen sich beinahe berühren müssen, ehe sie sich vereinigen. In der Tat dürften also keine mit der Entfernung langsam abnehmenden Fernkräfte (nach Art des Coulombschen Gesetzes) die Agglutination bewirken, sondern jene molekularen Naturkräfte, welche der Dampfkondensation zugrunde liegen und auch bei kapillaren Erscheinungen zum Vorschein kommen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, wobei in erster Linie die neue Theorie auf die „langsame" Koagulation bezogen werden soll.

Die Untersuchung wurde im August 1916 im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen ausgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. R. Zsigmondy möchten wir hier unseren ergebenen Dank aussprechen, sowohl für die Anregung zur Arbeit wie für seine vielen wertvollen Ratschläge.

Upsala und Wien, Februar 1917.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Vorwort.

Als sich Verleger und Verfasser die Aufgabe stellten, die seit 1846 in 20 Auflagen erschienene zweibändige Weltgeschichte von Georg Weber zu erneuern, ergab sich die Notwendigkeit, den heutigen Gesichtspunkten des geschichtlichen Lebens entsprechend von der üblichen Anordnung nach Ländern abzusehen und die von vielen Forschern verlangte synchronistische Übersicht der welthistorischen Ereignisse durchzuführen. Denn nur bei einer strengen und durchgängigen Festhaltung der Zeitfolge kann das gemeinsame Interesse der Kulturmenschheit, das einheitlich durch die Jahrhunderte flutet und gerade wegen seiner mannigfaltigen Wandlungen trotz aller nationalen Gegensätze immer wieder in ungebrochener Kraft hervorquillt, verständlich gemacht und gewürdigt werden. Die Umgestaltung mußte daher sehr tief greifen und nach Inhalt und Form fast durchgängig etwas ganz Neues und in der bisherigen Literatur nicht Vorhandenes bieten. Aus der Einleitung und dem Inhaltsverzeichnis geht hervor, wie die durch die Zeitfolge und den sachlichen Zusammenhang bedingte Einheit des Gegenstandes erfaßt und zur Darstellung gebracht worden ist.

Die Forderung einer in übersichtlichem Rahmen den gebildeten Kreisen des deutschen Volkes darzubietenden Weltgeschichte hat schon der Dichter Friedrich Rückert in unnachahmlicher Kürze hervorgehoben:

„Wie die Welt läuft immer weiter,
wird stets die Geschichte breiter;
und uns wird je mehr je länger
nötig ein Zusammendränger."

Das empfinden wir unter dem Eindruck des noch tobenden Weltkrieges noch lebhafter als früher, da die Verflechtung der Ereignisse in weiter Ferne mit den Lebensbedingungen unseres Volkes und Vaterlandes jedermann fühlbar geworden ist. Der Dichter gibt auch dem Historiker, der sich an diese große allgemeine Aufgabe wagt, beherzigenswerte Vorschriften, wie er „zum Bau die Steine schichten", „in des Einzelnen Hülle allgemeine Fülle legen" und die „Begebenheiten, Taten und Helden rasch vorüber-

fliehen lassen" soll. Am schärfsten wendet er sich am Schluß gegen die Hinzufügung des üblichen wissenschaftlichen Beiwerks:

„Und vor allem spart die Noten;
zeiget euch nur wahr und treu,
und wird mir der Kern geboten,
frag' ich nicht aus welcher Spreu."

Um sich dieses Vertrauen des Lesers zu verdienen, darf der Autor keine Mühe sparen, alles Wesentliche zu klarer Anschauung zu bringen, ohne die Übersichtlichkeit und den leitenden Faden der Erzählung zu verlieren. Wahrlich ein hohes Ideal! Wie weit es erreicht ist, muß dem Urteil der Geschichtsfreunde überlassen werden. An Bemühung hat es der Verfasser nach den Erfahrungen einer 30jährigen akademischen Lehrtätigkeit und vielseitiger Studien nicht fehlen lassen.

Das leuchtende Vorbild auf dem hier eingeschlagenen Wege war die Geschichtsschreibung Leopolds von Ranke, nicht nur in seiner unvollendeten Weltgeschichte, sondern in seinen sämtlichen Schriften. Da es darauf ankam, von der Vergangenheit, die in den Zuständen und Ergebnissen der Gegenwart ideell nachwirkt, ein Mitgefühl und eine Anschauung zu erwecken, so gilt auch für die kurzgefaßte Darstellung der Weltgeschichte die von Ranke am Schluß seines Lebens betonte „Pflicht des Historikers", „den Zusammenhang der Ereignisse in den Beziehungen des einen auf das andere zu begreifen und nachzuweisen, wobei man sich auf den Wortlaut der Texte berufen kann". Der wichtigste Kunstgriff der Geschichtsschreibung ist es dabei, wie Ranke sich ausdrückt, „die Ereignisse im Einzelnen mit der Begebenheit im Ganzen zu verschmelzen, in dem einen die andere erkennen zu lassen". Denn das ist das große Geheimnis menschlicher Dinge, daß in der großen Abwandlung der allgemeinen Verhältnisse die scheinbar durch individuelle Wünsche und lokale Besonderheiten bestimmten Bestrebungen ihre Stelle und für Mit- und Nachwelt eine Bedeutung erlangen können, die unvergeßlich ist. Der sich dadurch anhäufende und kritisch gesicherte Schatz der historischen Erinnerungen ist der Gegenstand, der in dem vorgesteckten Rahmen möglichst vollständig und gleichmäßig vorgeführt werden muß.

Als Anknüpfung bieten sich die geschichtlichen Kenntnisse, die als Gemeinbesitz der deutschen Kultur dank unseren höheren Schulen und der Teilnahme an den Meisterwerken der Dichtung und der hohen Kunst vorausgesetzt werden können. Ihre Ergänzung, Vertiefung und Zusammenfassung kann nur durch ein von Anfang bis zu Ende lesbares Geschichtswerk herbeigeführt werden. Daher mußte die Anordnung und Formgebung mit besonderer Sorgfalt erwogen und zu künstlerischer Höhe gebracht werden.

Einfachheit des Ausdrucks und genaue Bestimmtheit jeder einzelnen tatsächlichen Angabe sind nach Webers Vorbild ein unschätzbares Hilfsmittel zu diesem Zweck. Daher fühlt sich der Neubearbeiter im Ziele mit dem vor 30 Jahren heimgegangenen Verfasser des „Lehrbuchs der Weltgeschichte" vollkommen einig, obwohl nur sehr wenig aus dem Texte herübergenommen werden konnte.

Eine besondere Schwierigkeit macht die Rechtschreibung der zahlreichen Namen von Personen und Örtlichkeiten, die aus fremden Sprachen zu uns gekommen sind. Die seit einigen Jahrzehnten in der wissenschaftlichen historischen Literatur befolgte Regel, fremde Namen möglichst genau in der Urform ihrer quellenmäßigen Überlieferung zu geben, hat sich nicht bewährt. Es ist eine unnötige Erschwerung, statt der uns geläufigen Namen Cyrus, Darius und Xerxes die persischen Formen Kuruſch, Darijawusch und Kschajarscha anzuwenden. Ja selbst die griechische Orthographie empfiehlt sich nicht für Namen, die uns in lateinischer Form längst geläufig geworden sind, wie Phidias, Cimon, Ceres und Böotien. Hat doch Eduard Meyer in seiner Geschichte des Altertums zugestanden, daß er nach den Erfahrungen früherer Auflagen am liebsten durchweg zur lateinischen Orthographie der griechischen Namen zurückgekehrt wäre. Wir halten uns an den von Ranke befolgten Grundsatz, alle bekannten fremden Namen in der Form zu geben, wie sie sich bei uns in populären Schriften eingeführt haben und nur unbekanntere Personen oder Örtlichkeiten in der griechischen Form zu geben, die in der Überlieferung überwiegt. Im Zweifelsfalle ist die einfachere Namensform gewählt oder aber in Klammern hinzugefügt worden. Auch nimmt das Inhaltsverzeichnis durch Verweisungen auf störende Schwankungen der Orthographie Rücksicht.

Die Drucklegung wurde durch die drei jetzt abgelaufenen Kriegsjahre sehr erschwert und verzögert.

Der Schlußband liegt fast vollständig im druckfertigen Manuskript vor und wird die Geschichte des Weltkrieges bis zum 1. Juli 1918 enthalten. Er befindet sich bereits im Druck und wird noch vor Weihnachten 1918 erscheinen.

Berlin, im April 1918.

Ludwig Rieß.

Inhalt.

Erstes Buch: Altertum. (Bis 476 n. Chr.)

Kapitel 1. Einleitung.

Kapitel 2. Ägypten und die vorderasiatischen Völker bis 1220 v. Chr.

Kapitel 3. Das assyrische Weltreich und der Nationalstaat der Israeliten. (1275—930 v. Chr.)

Kapitel 7. Die Blütezeit Griechenlands. (466—387.)

Kapitel 8. Ununterbrochene persische Verwicklungen und die Errichtung des mazedonischen Weltreiches. (386—323.)

Kapitel 9. Das Zeitalter des Hellenismus und Roms Herrschaft über Italien. (322—221.)

Kapitel 10. Das Zeitalter der großen römischen Eroberungen an allen Küsten des Mittelmeeres. (220—133.)

Kapitel 11. Fortschritte der römischen Weltherrschaft im Zeitalter der Bürgerkriege. (133—30 v. Chr.)

Kapitel 12. Das römische Weltreich und die religiöse Wiedergeburt der morgenländischen Völker. (30 v. Chr. bis 260 n. Chr.)

Kapitel 13. Gründung der allgemeinen christlichen Staatskirche. (260—476.)

Zweites Buch: Mittelalter. (476—1492.)

Kapitel 14. Die Vernichtung der südlichen Germanenstaaten durch die Merowinger und den Kaiser Justinian I. (476—565.)

Kapitel 15. Emporkommen des Frankenreiches und der arabischen Weltherrschaft infolge der erneuerten Kriege der Neuperser gegen Byzanz. (566—751.)

Kapitel 16. Die Erneuerung des weströmischen Kaisertums und die Blütezeit des Kalifats von Bagdad. (751—871.)

Kapitel 17. Der Übergang des römischen Kaisertums auf die deutsche Nation und die Begründung der Normannenreiche. (871—1066.)

Kapitel 18. Der Kampf des Papsttums mit dem Kaisertum im Zeitalter der Kreuzzüge. (1066—1268.)

Kapitel 20. Das große Schisma und die Konzilien. (1378—1453.)

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Buchstaben, Zahlen usw. sind hierbei mit Bleistift zu schreiben. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich. Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefasst werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit solche Änderungen zu vermeiden, die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 6 M. pro Druckbogen.

Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (2 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt. Sie müssen von der Versicherung des Autors begleitet sein, dass sie nicht in englischer, französischer oder italienischer Sprache veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 20 M. berechnet.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grössern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an **Wilhelm Engelmann, Leipzig,** Mittelstr. 2 zu senden.